

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLIV.

*I. Ueber die Wärmeleitung der Gase;
von A. Winkelmann.*

Durch die im Jahre 1888 von Hrn. A. Schleiermacher¹⁾ über die Wärmeleitung veröffentlichte Untersuchung, die sich auf die Gase Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bezieht und welche sowohl die absoluten Werthe der Wärmeleitung, als auch die Aenderung dieser Werthe mit der Temperatur bestimmt, ist die Unsicherheit über die wahre Grösse dieser physikalischen Constanten gewachsen; denn die Ergebnisse des Hrn. Schleiermacher liegen ausserhalb des Rahmens, in dem sich die früher erhaltenen Werthe bewegten.

Die absoluten Werthe der Wärmeleitung für Luft sind nach Schleiermacher und mir 0,0,562, resp. 0,0,518²⁾ für die Temperatur 0°, bezogen auf g, cm, sec. als Einheiten; die Differenz beträgt also rund 8 Proc. Da, wie auch Schleiermacher bemerkt, die Messungen über die Wärmeleitung der Gase mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft sind, so wird eine Differenz von wenigen Procenten, wenn die Wärmeleitung von verschiedenen Beobachtern auf ganz verschiedenen Wegen ermittelt wird, nicht auffallend erscheinen.

Beträchtlich grösser ist der Unterschied der beiderseits gefundenen Temperaturcoefficienten. Während ich früher

1) Schleiermacher, Wied. Ann. **34**, p. 623. 1888.

2) Winkelmann, Pogg. Ann. **156**, p. 518. 1875. Der direct von mir beobachtete Werth ist 0,0,525, der sich auf etwa 7,5° bezieht; reducirt man diesen Werth mit Hülfe des später von mir bestimmten Temperaturcoefficienten auf 0°, so findet man 0,0,518.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLIV.

hierfür 0,00208¹⁾, resp. 0,00206²⁾ ermittelt hatte, haben die Beobachtungen Schleiermachers 0,00281 geliefert. Dieser letztere Unterschied hat mich veranlasst, die Untersuchung über die Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung nochmals aufzunehmen und zwar nach einer Methode, welche vor der von mir früher angewandten einen nicht unerheblichen Vortheil gewährt. Unmittelbar nach diesen Versuchen habe ich dann auch die absoluten Werthe der Wärmeleitung für die Gase Luft, Wasserstoff und Kohlensäure mit neuen Apparaten bestimmt und hierbei zwei Momente berücksichtigt, die in meiner ersten Bestimmung vom Jahre 1875 nicht beachtet sind, wodurch sich die Zuverlässigkeit der neuen Bestimmung erhöht.

In der folgenden Arbeit sind zunächst zwei vorbereitende Untersuchungen ausgeführt; dann ist im I. Theil die Bestimmung der Temperaturcoefficienten, im II. Theil die der absoluten Werthe der Wärmeleitung dargestellt. Die Arbeit gliedert sich daher in nachstehender Weise.

§ 1. Einfluss des Gasdruckes auf die Wärmeleitungsfähigkeit.

§ 2. Untersuchung darüber, ob die Tiefe, bis zu welcher der Apparat in siedendes Wasser eingetaucht wird, einen Einfluss auf das Endresultat ausübt.

I. Theil. Bestimmung der Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung.

§ 3. Methode der Untersuchung.

§ 4. Die Beobachtungen mit Luft.

§ 5. " " " Wasserstoff.

§ 6. " " " Kohlensäure.

§ 7. Uebersicht der Resultate.

II. Theil. Bestimmung der absoluten Werthe der Wärmeleitung.

§ 8. Die Apparate und die Methode der Untersuchung.

§ 9. Beobachtungen auf thermoelectrischem Wege für Luft und Wasserstoff.

§ 10. Uebersicht der Resultate.

§ 11. Beobachtungen mit Thermometern.

§ 12. Die Beobachtungen mit Luft.

§ 13. " " " Wasserstoff.

§ 14. " " " Kohlensäure.

§ 15. Zusammenstellung der Resultate.

§ 16. Vergleichung mit früheren Beobachtungen.

§ 17. Schlussresultate.

1) Winkelmann, Wied. Ann. 19. p. 669 u. 678. 1883.

2) Winkelmann, Wied. Ann. 29. p. 101. 1886.

§ 1. Einfluss des Druckes.

Es wurden zunächst mit zwei Glasapparaten, deren Dimensionen in § 3 angegeben sind, einige Versuche ausgeführt, um den Einfluss des Druckes auf die Wärmeleitung möglichst genau zu bestimmen, resp. das Druckintervall zu ermitteln, innerhalb dessen die Wärmeleitung unabhängig von dem Drucke, unter dem das Gas steht, sich ergibt. Gleichzeitig sollten diese Versuche eine Einsicht in die Genauigkeit gewähren, welche erreichbar war. Die Apparate wurden in eine Mischung von Eis und Wasser getaucht, um die Zeit zu ermitteln, die für die Abkühlung von Grad zu Grad verstreicht. Diese Zeitbestimmungen wurden mit Hilfe eines electrischen Registrirapparates ausgeführt, der Zehntelsekunden abzulesen gestattete. Die Beobachtung erstreckte sich auf das Temperaturintervall von 18 bis 8°.

Apparat 5. Luft.

Temp.	Druck 50mm Zeit in Sec.		Druck 105 mm Zeit in Sec.			Dr. 250 mm Zeit in Sec.		Druck 500 mm Zeit in Sec.		
18°	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
17	15,4	15,5	15,4	15,7	15,5	15,5	15,5	14,2	14,2	14,2
16	32,0	32,0	32,0	32,2	32,0	32,0	32,0	29,9	29,7	29,8
15	49,5	49,5	49,4	49,5	49,6	49,7	49,9	46,1	46,4	46,1
14	68,3	68,3	68,7	68,7	68,7	68,5	68,4	63,9	63,9	63,9
13	88,8	88,7	88,7	88,9	88,9	88,9	88,9	83,3	83,2	83,3
12	110,8	110,8	110,9	111,0	111,1	110,9	110,9	104,4	104,2	104,3
11	134,2	134,3	134,6	134,6	134,7	134,7	134,8	127,0	127,0	127,0
10	160,3	160,5	160,8	160,8	160,9	161,1	161,3	152,5	152,7	152,4
9	190,0	190,3	190,8	190,4	190,7	190,8	190,8	181,4	181,4	181,3
8	222,3	222,2	222,9	222,7	223,2	223,5	223,3	213,2	213,3	213,2
Summe	1071,8	1072,1	1073,7	1074,5	1075,1	1075,6	1075,8	1015,9	1016,0	1015,6
Mittel	1071,8		1074,4			1075,7		1015,8		

Die vorstehenden Werthe zeigen für 50, 105 und 250 mm Druck nur sehr geringe Unterschiede; die Differenz des kleinsten Werthes 1071,8 bei 50 mm und des grössten 1075,7 bei 250 mm beträgt nur 0,38 Proc. Bei dem Druck von 500 mm beweist der Werth 1015,8, dass schon Strömungen die Abkühlungsgeschwindigkeit vergrössert haben. Die Differenzen bei den kleineren Drucken sind aber jedenfalls nicht durch Strömungen veranlasst; denn dann müsste mit wach-

sendem Druck die Summe der Zeiten kleiner werden, während thatsächlich das Umgekehrte der Fall ist. Aus der Vergleichung der Beobachtungen ergibt sich ferner, dass es unwahrscheinlich ist, dass die Differenzen durch Beobachtungsfehler allein bedingt werden. Da auch ein zweiter Apparat einen ganz ähnlichen Gang in den Abkühlungsgeschwindigkeiten zeigte, konnte man nicht mehr zweifeln, dass eine constante Ursache diese Differenzen veranlasst hatte; sie liegt in Folgendem: wenn der Druck in dem Apparat vermehrt wird, wird das Gefäß des Thermometers verkleinert und dadurch bei constanter Temperatur der Quecksilberfaden in die Höhe getrieben. Die Beobachtung ergab bei der Untersuchung in Eis folgende Stellungen:

Druck	Temperaturangabe des Thermometers
10 mm	-0,112
750 "	0,000

Daraus berechnen sich unter der Voraussetzung, dass die Volumenänderung der Druckänderung proportional ist, folgende Eispunkte:

Druck	50	105	250 mm
Eispunkt	-0,103	-0,098	-0,076.

Berechnet man mit diesen Werthen nach Gl. (2) § 3 die Beobachtungen, so findet man für die Abkühlungsgeschwindigkeit:

Druck	$v \cdot \log e$	
	ohne Berücksichtigung der Verschiebung des Eispunktes	mit Berücksichtigung der Verschiebung des Eispunktes
50 mm	0,001 577	0,001 577
105 "	1 573	1 574
250 "	1 571	1 575

Während die Werthe der ersten Verticalreihe für $v \log e$ abnehmen und im Maximum eine Differenz von 0,38 Proc. zeigen, findet man bei Berücksichtigung der Veränderung des Eispunktes Werthe, welche diese gleichmässige Abnahme nicht mehr zeigen, und deren Maximaldifferenz auf etwa 0,19 Proc. zurückgegangen ist.

Bei einem zweiten Apparat (6) mit kleinerem Abstände wurden folgende Werthe erhalten:

Druck	Summe der Zeiten	Apparat zeigt in Eis	$v \log e$	
			ohne Berücksichtigung des Eispunktes	mit Verschiebung
50 mm	618,1	+0,84	0,002 519	0,002 519
105 "	617,9	+0,85	2 520	2 522
250 "	619,8	+0,88	2 512	2 520
500 "	621,8	+0,93	2 507	2 524

Auch hier zeigt sich deutlich, dass, wenn man den Einfluss des Druckes auf die Veränderung des Eispunktes in Rechnung zieht, die Werthe der Abkühlungsgeschwindigkeiten eine vorzügliche Uebereinstimmung zeigen, und dass die scheinbare Abnahme der Abkühlungsgeschwindigkeit mit wachsendem Drucke (vergl. die vorletzte Verticalreihe) durch diese Verschiebung des Eispunktes bewirkt wird.

Geht man zu sehr kleinen Drucken über, so treten bemerkbare Differenzen auf, die für die verschiedenen Apparate verschieden sind. Bei einem Druck von 2 mm wird bei dem Apparat 5 die Summe der Zeiten 1080,3, d. h. eine Differenz von 0,8 Proc.; bei dem kleineren Apparat 6 wird die Summe der Zeiten für denselben Druck 643,7, d. h. eine Differenz von 4 Proc. — Jedenfalls ist durch die vorliegenden Beobachtungen gezeigt, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit innerhalb weiter Druckgrenzen für beide Apparate constant ist, ein Resultat, das zwar zu erwarten war, dessen Constatirung aber doch nicht überflüssig erschien, besonders mit Rücksicht auf die Schärfe der Bestimmung, welche hier erreicht wurde.

§ 2. Einfluss der Tiefe des Eintauchens.

Es ist für die Untersuchung von Bedeutung, ob und wie stark sich der Umstand geltend macht, dass man den Apparat tiefer und tiefer in den Raum eintaucht, welcher die Temperatur der Hülle während des Versuches bestimmt. Besonders bei der Untersuchung in siedendem Wasser, wo eventuell der herausragende Stiel eine bedeutende Länge besitzt, ist die genaue Kenntniss eines eventuell vorhandenen Einflusses unerlässlich. Zu diesem Zwecke wurde ein hohes Siedegefäss (39 cm Höhe) benutzt, in welches der Apparat eingesetzt werden konnte. In dem oberen Deckel hatte das Gefäss drei Oeffnungen: die eine diente zur Aufnahme eines

feinen Thermometers, das von 69 bis 101° reichte, in 0,1 getheilt war und mit einem Fernrohr abgelesen wurde, die zweite Oeffnung besass ein Metallrohr, welches den Deckel nur eben durchsetzte und den Abzug des entwickelten Dampfes vermittelte, die dritte Oeffnung nahm den Apparat auf. Das Thermometer wurde jedesmal so tief eingesetzt, dass das Gefäss desselben gerade die untere Hülle des Apparates berührte.

Die unmittelbaren Beobachtungen, die sich auf Apparat 6 mit einer Füllung von Luft unter dem Drucke von 50 mm beziehen, waren folgende.

Nr.	Summe der Zeiten für d. Beobachtung von 120 bis 108° am Apparat	Angabe des Ther- mometers in siedendem Wasser	Tiefe, bis zu wel- cher der Apparat eingetaucht war in cm	in Graden	$v \cdot \log e$
1	545,1 545,8 546,5 } Mittel 545,8	100,08 100,07 100,09 } Mittel 100,08	11,5	bis + 5°	0,003 762
2	559,6 559,7 557,9 } 559,1	100,20 100,23 100,20 } 100,21	18,5	+ 40	0,003 760
3	571,7 570,0 571,6 } 571,1	100,26 100,26 100,30 } 100,27	23,5	+ 65	0,003 761

Da das Thermometer ebenso wie der Apparat bei den obigen Versuchen verschieden tief eintauchte, so muss in jedem Falle die Correction für die Siedetemperatur besonders bestimmt werden; es wurden deshalb Thermometer und Apparat ebenso tief wie bei den Versuchen in siedende Dämpfe eingetaucht und die Siedepunktsbestimmung ausgeführt. Die Resultate waren folgende.

Der Apparat zeigt beim Ver- suche	Das Thermometer zeigt beim Versuche
1) zu niedrig um 1,23°	1) zu hoch um 0,10°
2) " " " 0,92	2) " " " 0,17
3) " " " 0,58	3) " " " 0,24.

Hieraus folgt, dass, wenn der Apparat 120° zeigt, die Temperaturdifferenz zwischen dem Apparat und der Hülle ist

bei 1) 21,25° 2) 20,88 3) 20,55

Die Temperatur des Bades ist bei 1) 99,98 2) 100,04 3) 100,03.

Aus diesen Werthen ist $v \cdot \log e$ nach Gl. (2) § 3 berechnet und in der letzten Verticalreihe angegeben. Man sieht, dass diese Werthe weniger als 0,1 Proc. Differenz zeigen, obschon die unmittelbar beobachteten Zeitensummen Unterschiede bis zu 5 Proc. aufweisen. In dem Ergebniss liegt also der Beweis, dass ein mehr oder weniger tiefes Eintauchen in siedendes Wasser keinen Einfluss auf die Abkühlungsgeschwindigkeit ausübt, wenn alle Umstände in Betracht gezogen werden.

I. Theil.

Bestimmung der Temperaturefficienten der Wärmeleitung.

§ 3. Methode der Untersuchung.

Die Untersuchung ist mit Hilfe von Thermometern ausgeführt, die von einer Glashülle umgeben waren; die letztere hatte ein angeschmolzenes Glasrohr, sodass der Zwischenraum von Thermometer und Hülle mit verschiedenen Gasen gefüllt werden konnte; war die Füllung unter dem verlangten Drucke geschehen, so wurde das Rohr und damit der Apparat von der Quecksilberpumpe abgeschmolzen. In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich Versuche beschrieben, die in doppelter Art ausgeführt waren. Einmal wurde mit demselben Apparat die Abkühlungsgeschwindigkeit für zwei Temperaturen τ und T , wenn die Hülle nacheinander zwei verschiedene Gase, z. B. Luft und Wasserstoff enthielt, bestimmt und die so erhaltenen vier Abkühlungsgeschwindigkeiten wurden in folgender Art combinirt. Ist bei der Temperatur τ , resp. T die Abkühlungsgeschwindigkeit der Luft:

$$V_{l,\tau} \text{ resp. } V_{l,T},$$

und die Abkühlungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs:

$$V_{w,\tau} \text{ resp. } V_{w,T},$$

so ist: (1)

$$A = \frac{V_{w,T} - V_{l,T}}{V_{w,\tau} - V_{l,\tau}}.$$

Hierin ist:

$$A = \frac{l_T}{l_\tau},$$

1) Winkelmann, Wied. Ann. 19. p. 649. 1883.

oder gleich dem Verhältniss der Wärmeleitungsfähigkeit der Luft bei den Temperaturen T und τ . Bei der Ableitung der Formel (1) ist vorausgesetzt, dass die Wärmeleitungsfähigkeit des Wasserstoffs die gleiche Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, wie die der Luft.¹⁾

Um diese Voraussetzung zu umgehen, wurde damals zweitens dasselbe Thermometer in verschiedenen grossen Hüllen abgekühlt. Dabei hatten die Hüllen lange Stiele, sodass die Schliffstellen, welche zur Aufnahme des Thermometers dienten, nicht in das Eis resp. das siedende Wasser gelangten. Man erhält dann durch vier Beobachtungen der Abkühlungsgeschwindigkeiten ebenfalls die Grösse A der Gleichung (1), ohne dass es nothwendig wäre, die Dimensionen der Apparate zu kennen. Die Versuche, welche in der zuletzt angegebenen Art ausgeführt wurden, zeigten je nach den Apparaten, welche zur Verwendung kamen, beträchtliche Unterschiede.²⁾ Die Ursache dieser Erscheinung wurde genauer discutirt und in der Wärmeleitung des Thermometerstieles gefunden. Diese Leitung tritt zwar immer bei thermometerartigen Apparaten auf; in dem einen Falle wird sie aber durch Differenzbeobachtungen eliminirt, in dem anderen nicht. Nach der ausführlichen Darlegung, die damals gegeben wurde, ist es nicht nothwendig, hier näher darauf einzugehen und beschränke ich mich deshalb auf die Bemerkung, dass der nicht zu eliminirende Einfluss des Thermometerstieles darin begründet war, dass letzterer nicht unmittelbar mit dem Bade, in welchem die Abkühlung vor sich ging, in Berührung ist. Sobald das letztere erreicht wird, lässt sich eben der Einfluss der Glasleitung eliminiren. Will man daher diese Eliminierung erreichen, so muss dasselbe Thermometer nacheinander in zwei verschieden grosse Hüllen *eingeschmolzen* werden und müssen dann, was ja leicht auszuführen ist, die Apparate in jedem Falle bis über die Schmelzstelle hinaus in das betreffende Bad eingesenkt werden. Durch die Geschicklichkeit des Hrn. Haak in Jena ist es gelungen, die genannte Forderung zu erfüllen.

1) A. Winkelmann, l. c. p. 655.

2) A. Winkelmann, l. c. p. 668.

Es wurden vier Apparate benutzt, für deren Dimensionen folgende Erwägungen maassgebend waren. Zunächst waren zwei Apparate mit grossen Hüllen dazu bestimmt, nach erfolgter Ausführung der Versuche mit kleineren Hüllen versehen zu werden, um dann mit diesen Apparaten die Versuche zu wiederholen und daraus die definitiven Werthe der Temperaturcoëfficienten zu berechnen. Ausserdem wurde ein dritter Apparat diesen beiden Apparaten nahe gleich gestaltet; hierdurch sollte es möglich sein, die Werthe dieses dritten Apparates mit den Werthen zu combiniren, welche die ersten Apparate mit kleinerer Hülle lieferten. Dies hat zwar für die vorliegenden Versuche keine directe Bedeutung, gewährt aber die Möglichkeit, später mit Hülfe der vorhandenen Apparate die Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung anderer Gase resp. Dämpfe zu bestimmen, ohne dass es nöthig wäre, den immerhin gefährlichen Process des Anschmelzens einer neuen Hülle vorzunehmen. Der vierte Apparat (in dieser Arbeit Nr. 6) hatte den Zweck bei kleiner Hülle und langem Stiele zu den Vorversuchen zu dienen, die in den §§ 1 und 2 bereits mitgetheilt sind.

Um in der angegebenen Weise durch Differenzbeobachtungen die Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung mit hinreichender Genauigkeit zu erhalten, ist eine grosse Sicherheit in der Bestimmung der Abkühlungsgeschwindigkeit erforderlich; ich hatte mir deshalb das Ziel gestellt, die Abkühlungsgeschwindigkeit bis auf eine Genauigkeit von 0,2 Proc. zu bestimmen.

Die Dimensionen der Apparate (nach den äusseren Umrissen geschätzt) waren folgende¹⁾:

Apparat 1 (weit).

Kugelförmiges Thermometergefäss, Durchmesser . .	10 mm
Länge des Stieles innerhalb der Hülle	45 "
Durchmesser des Stieles innerhalb der Hülle . .	1,7 "
Aeussere Hülle (unten kugelförmig), Durchmesser .	28 "

¹⁾ Es möge ausdrücklich betont werden, dass die angegebenen Dimensionen, weil nur durch Schätzung gewonnen, nicht zu Berechnungen verwendet werden können.

Apparat 1 (eng).

Äussere Hülle, Durchmesser 16 mm

Apparat 3 (weit).

Cylinderförmiges Thermometergefäss, Durchmesser. 7 "

" " Länge . . . 16 "

Länge des Stieles innerhalb der Hülle 35 "

Durchmesser des Stieles innerhalb der Hülle . . . 1,7 "

Äussere Hülle (cylindrisch), Durchmesser . . . 30 "

Apparat 3 (eng).

Äussere Hülle, Durchmesser 13 "

Apparat 5.

Kugelförmiges Thermometergefäss, Durchmesser . 10 "

Länge des Stieles innerhalb der Hülle 28 "

Durchmesser des Stieles innerhalb der Hülle. . . 2 "

Äussere Hülle, Durchmesser 29 "

Apparat 6.

Kugelförmiges Thermometergefäss, Durchmesser . 10 "

Länge des Stieles innerhalb der Hülle 35 "

Durchmesser des Stieles innerhalb der Hülle. . . 2,1 "

Äussere Hülle, Durchmesser 16 "

Während bei den Apparaten 5 und 6 die Theilung über 100° hinausgeführt war, reichte bei den Apparaten 1 und 3 die Theilung nur bis zu dieser Temperatur. Um mit den zuletzt genannten Apparaten auch bei höherer Temperatur beobachten zu können, wurde ein Theil des Quecksilbers in einen kleinen Raum getrieben, welcher, um ein Rückfliessen des Quecksilbers zu verhindern, in einem seitwärts nach unten gebogenen Röhrenstück am oberen Röhrende sich befand. Der Zweck dieser Einrichtung war der, die Theilungsfehler welche oberhalb 100° leichter auftreten, möglichst zu vermeiden, indem jetzt die Beobachtungen in dem Intervall zwischen 0° und 100° ausgeführt werden konnten. Die bei der Beobachtung über 100° benutzten Intervalle waren die folgenden:

Apparate.

	1 weit	1 eng	3 weit	3 eng
Luft	49° bis 37°	46° bis 34°	58° bis 46°	38° bis 26°
Wasserstoff .	62 " 48	52 " 38	59 " 45	49 " 35
Kohlensäure .	62 " 50	55 " 43	59 " 47	49 " 37

Die Formeln, nach denen die Abkühlungsgeschwindigkeit und die Temperatur, auf welche sich diese bezieht, berechnet wurden, sind folgende.¹⁾

Bezeichnet ϑ die constante Temperatur des Bades, in dem der Apparat der Abkühlung ausgesetzt wird, und bezeichnet ferner:

τ_0	die Temp. des eingeschloss. Thermometers zur Zeit 0
τ_1	" " " " " " " t_1
τ_2	" " " " " " " t_2
\vdots	\vdots
τ_n	" " " " " " " t_n

so ist die mittlere Abkühlungsgeschwindigkeit v :

$$(2) \quad v = \frac{n \cdot \log(\tau_0 - \vartheta) - \{\log(\tau_1 - \vartheta) + \log(\tau_2 - \vartheta) + \dots + \log(\tau_n - \vartheta)\}}{t_1 + t_2 + \dots + t_n} \cdot \frac{1}{\log e},$$

wo e die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

Die Temperatur T , auf welche sich der so berechnete Werth v bezieht, wird durch die Gleichung:

$$(3) \quad T = \frac{\tau_0 + 2\vartheta}{4} + \frac{\tau_1 t_1 + \tau_2 t_2 + \dots + \tau_n t_n}{4(t_1 + t_2 + \dots + t_n)}$$

erhalten.

§ 4. Die Beobachtungen mit Luft.

Im Folgenden ist für jeden Apparat bei einem Versuch die Zeitbeobachtung angegeben und gleichzeitig der jeder Zeit entsprechende Werth von $v \cdot \log e$ nach der Formel:

$$v \cdot \log e = \frac{\log(\tau_0 - \vartheta) - \log(\tau_n - \vartheta)}{t_n}.$$

Der Mittelwerth von $v \cdot \log e$ ist nach der Formel (2), § 3, berechnet, indem für die Summe $(t_1 + t_2 + \dots + t_n)$ der Mittelwerth der verschiedenen Beobachtungen eingesetzt wurde. Die Drucke sind bei den sämtlichen Versuchen so gewählt, dass sie innerhalb des Intervalles liegen, in dem die Wärmeleitung unabhängig vom Druck ist.

1) A. Winkelmann, Wied. Ann. 11. p. 481. 1881.

Apparat 1 (weit).			Druck 100 mm in Eis.	
Temperatur	Zeit	$v. \log e$		
20°	0			
19	15,5	0,001 437		
18	31,7	43		
17	49,4	29	Fernere Beobachtungen ¹⁾	
16	67,7	31	Summe	1569,5
15	87,8	24		1571,0
14	107,9	36		1565,5
13	131,0	28	Mittel	1568,7
12	155,9	23	$v. \log e = 0,001\ 421$ Temp. ²⁾ 7,82°.	
11	182,7	21		
10	212,6	16		
9	245,3	14		
8	282,0	11		
Summe 1569,5				

Apparat 1 (weit). Druck 100 mm in siedend. Wasser von der Temp. 99,54°.			
Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$	
119,45	0		
118,45	9,0	0,002 486	
117,45	18,5	85	
116,45	28,5	89	
115,45	39,3	78	Fernere Beobachtungen
114,45	50,8	72	914,8
113,45	63,3	60	916,9
112,45	76,6	56	Mittel 915,9
111,45	90,9	55	$v \cdot \log e = 0,002 448$ Temp. 107,32°
110,45	106,5	52	
109,45	123,8	47	
108,45	143,0	42	
107,45	164,6	35	
Summe	914,8		

Apparat 1 (weit); Druck 50 mm; in siedendem Wasser von 99 63°.

Temperatur	119,45	107,45		
Beobachtungen	917,9	916,2	919,3	919,7
		Mittel 918,3		
		$v. \log e = 0,002 459$ Temp. 107,37°		

Apparat 3 (weit); Druck 100 mm; in Eis.			
Temperatur	Zeit	$v. \log e$	
20,33 . .	0,0		
19,33	13,7 . .	0,001 599	
	28,3	89	
	43,5	94	Fernere Beobachtungen:
	59,6	96	1337,5
	76,7	99	1338,0
	93,2	95	Mittel 1337,7
	115,0	94	
	136,9	86	$v. \log e = 0,001 582$
	160,3	84	Temp. 7,98°
	186,3	78	
	215,1	73	
8,33 . .	246,9	69	
Summe	1337,5		

1) Die erste Summe der Zeiten ist nochmals angeführt.

2) Auf diese Temperatur bezieht sich der Werth von $v. \log e$.

Apparat 3 (weit); Druck 100 mm; in siedendem Wasser von 99,70°.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
118,62	0,0	
118,62	8,3	0,002 695
	16,9	719
	26,2	706
	36,0	704
	46,4	705
	58,0	685
	70,1	682
	83,6	667
	97,6	675
	113,5	668
	131,6	645
107,62	150,7	652
Summe	888,9	

Fernere Beobachtungen:

833,9
838,9
838,5
837,7

Mittel 838,5

$v \cdot \log e = 0,002\ 674$ Temp. 107,49°

Apparat 3 (weit); Druck 50 mm; in siedendem Wasser von 99,56°.

Temperatur	Beobachtungen
119,68	828,8
:	827,7
107,68	827,5
Mittel	828,0

$v \cdot \log e = 0,002\ 671$ Temp. 107,45°.

Apparat 5; Druck 100 mm; in Eis.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
20,15	0,0	
19,15	13,9	0,001 591
:	28,5	93
:	44,0	91
:	60,8	81
:	78,3	82
:	97,0	83
:	117,5	77
:	139,6	74
:	163,5	72
:	189,7	70
:	219,1	65
8,15	252,0	60
Summe	1403,9	

Fernere Beobachtungen:

1403,9
1404,0

Mittel 1404,0

$v \cdot \log e = 0,001\ 572$ Temp. 7,90°.

Apparat 5; Druck 100 mm; in siedendem Wasser von 99,66°.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
118,68	0,0	
117,68	8,6	0,002 728
:	18,1	666
:	27,5	711
:	38,2	684
:	49,6	671
:	61,6	672
:	74,7	668
:	89,2	657
:	104,9	653
:	122,3	649
:	141,7	647
106,68	163,7	638
Summe	899,9	

Fernere Beobachtungen:

899,9
898,7
897,8
903,6

Mittel 900,0

$v \cdot \log e = 0,002658$ Temp. 107,00°.

Apparat 5; Druck 40 mm;
in siedendem Wasser von 99,42°.

Temperatur	Beobachtungen
118,68	880,6
⋮	880,4
106,68	884,3

Mittel 881,8

$v. \log e = 0,002\ 663.$ Temp. 106,88°.

Apparat 5; Druck 40 mm;
in siedendem Wasser von 99,37°.

Temperatur	Beobachtungen
118,68	880,9
⋮	881,3
106,68	880,7

Mittel 881,0

$v. \log e = 0,002\ 658.$ Temp. 106,87°.

Apparat 1 (eng); Druck 25 mm; in Eis.
Temperatur Zeit $v. \log e$

19,32	0,0	
18,32	10,0	0,002 308
	20,4	26
	31,7	12
	43,3	27
	56,4	06
	69,4	27
	84,2	21
	100,2	17
	117,6	16
	136,8	14
	158,7	06
7,32	182,7	07

Summe 1011,4

Fernere Beobachtungen:

1011,4
1009,9
1012,6
1013,2

Mittel 1011,8

$v. \log e = 0,002\ 313$ Temp. 7,51°.

Apparat 1 (eng); Druck 100 mm; in Eis.
Temperatur Beobachtungen

19,32	1007,5
⋮	1010,8
⋮	1011,5
7,32	1011,9

Mittel 1010,4

$v. \log e = 0,002\ 316$ Temp. 7,51°.

Apparat 1 (eng); Druck 50 mm; in siedendem Wasser von 99,74°.
Temperatur Zeit $v. \log e$

119,97	0,0	
118,97	6,1	0,003 610
	12,6	588
	19,5	75
	26,7	84
	34,6	68
	42,9	62
	51,7	68
	61,2	71
	71,8	58
	83,1	63
	95,7	61
107,97	109,8	57

Summe 615,7

Fernere Beobachtungen:

615,7
616,6
615,9
617,3

Mittel 616,4

$v. \log e = 0,003\ 559.$ Temp. 107,84.

Apparat 1 (eng); Druck 100 mm; in siedendem Wasser von 99,86°.
Temperatur Beobachtungen

119,97	622,5
⋮	624,8
⋮	622,7
⋮	623,9
107,97	624,9

Mittel 623,7

$v. \log e = 0,003\ 548$ Temp. 107,79.

Apparat 3 (eng); Druck 25 mm; in Eis.				
Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$		
20,65	0,0			
19,65	8,4	0,002 567		
	16,9	618		
	26,0	610		
	35,3	649		
	45,4	652		
	55,9	667		
	67,5	664		
	80,1	652		
	93,6	656		
	108,6	648		
	125,1	641		
8,65	143,1	641		
Summe	805,9			

Fernere Beobachtungen:

803,9

806,8

807,6

805,9

Mittel 806,6

$v \cdot \log e = 0,002\ 648$ Temp. 8,15°.

Apparat 3 (eng); Druck 100 mm; in Eis.				
Temperatur	Beobachtungen			
20,65	803,2			
...	803,9			
...	804,6			
8,65	802,7			
Mittel	803,6			

$v \cdot \log e = 0,002\ 654$ Temp. 8,15°.

Apparat 3 (eng); Druck 100 mm; in siedendem Wasser von 99,86°.				
Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$		
118,97	0,0			
117,97	5,8	0,004 024		
	12,1	3 976		
	18,5	4 009		
	25,8	3 953		
	33,2	71		
	41,7	25		
	50,3	39		
	59,7	44		
	70,1	44		
	82,0	24		
	94,8	27		
106,97	109,0	37		
Summe	603,0			

Fernere Beobachtungen:

603,0

602,4

604,5

603,5

604,5

Mittel 603,5

$v \cdot \log e = 0,003\ 938$ Temp. 107,24.

Verfolgt man die Werthe von $v \cdot \log e$ in derselben Versuchsreihe, so findet man mit wachsender Zeit eine Abnahme, die sich besonders in der zweiten Hälfte der Zeit ziemlich regelmässig gestaltet. Die ersten Werthe zeigen Schwankungen, die bei den kleinen Zeiten, die hier in Betracht kommen, schon durch kleine Fehler in der Zeitbestimmung veranlasst werden. Die Abnahme der Werthe von $v \cdot \log e$ ist darin begründet, dass mit abnehmender Temperatur dieser Werth selbst abnimmt. Um einen näheren Aufschluss über

die Grösse dieser Abnahme zu erhalten, braucht man nur die Abhängigkeit von der Temperatur aus den entsprechenden Werthen abzuleiten. Bei dem Apparat 1 (weit) ist der erste Werth für $v.\log e$ gleich 0,001 437, der letzte der gleichen Versuchsreihe 0,001 411. Die Differenz beträgt also 1,8 Proc. Da der erste Werth sich auf die Temperatur $9,75^\circ$, der letzte auf $7,00^\circ$ bezieht, so zeigen die unmittelbaren Beobachtungen von $v.\log e$ eine Abnahme von 1,8 Proc. bei einer Temperaturdifferenz von $2,75^\circ$. Vergleicht man damit die Mittelwerthe von $v.\log e$, welche die beiden ersten Versuche für die Temperatur von $7,82^\circ$, resp. $107,32^\circ$ ergeben, so findet man, dass $v.\log e$ bei einer Temperatursteigerung von 0° auf 100° um 76 Proc. zunimmt; hieraus ergibt sich eine Zunahme von 2,1 Proc. für eine Temperaturdifferenz von $2,75^\circ$. Diese letzte Rechnung beweist, dass die Abnahme, welche $v.\log e$ mit wachsender Zeit zeigt, auch der Grösse nach in der Natur der Sache begründet ist.

Die oben angegebenen Mittelwerthe von $v.\log e$ müssen zuerst auf die gleiche Temperatur reducirt werden; es dienen dazu die beiden Beobachtungen, die um rund 100° voneinander abstehen. Wie eine Vergleichung ergibt, sind die Aenderungen, welche $v.\log e$ erfährt, nur gering. Man erhält:

Luft. $v.\log e$.

Temp.	App. 1 (weit)	App. 3 (weit)	App. 5	App. 1 (eng)	App. 3 (eng)
7,5	0,001 418	0,001 577	0,001 568	0,002 314	0,002 643
107,5	2 453	2 672	2 666	3 549	3 941

Aus den Werthen für den Apparat 1 ergibt sich das folgende Verhältniss der Leitungsfähigkeiten bei den Temperaturen $107,5^\circ$ und $7,5^\circ$, ohne die später anzubringende Correction:

$$\frac{l_{107,5}}{l_{7,5}} = \frac{0,003\,549 - 0,002\,453}{0,002\,314 - 0,001\,418} = 1,223.$$

In gleicher Weise erhält man aus den Werthen des Apparates 3:

$$1,191.$$

Diese beiden Werthe sind die unmittelbaren Ergebnisse der Beobachtung. Dass der Unterschied die Höhe von 0,032 erreicht, kann nicht durch mangelhafte Beobachtungen allein

bedingt sein, wie eine Vergleichung der Einzelwerthe unmittelbar erkennen lässt. Ich komme später hierauf zurück.

Die Werthe des Apparates 5 lassen sich mit denen des Apparates 3 (eng) combiniren; denn der erstere zeigte bei der weiten Hülle nur sehr geringe Unterschiede gegenüber dem Apparate 3 (weit). Endlich kann man versuchen die Werthpaare von 5 mit 1 (eng) zu combiniren. Man erhält so:

Apparate				
1 weit und eng; 3 weit und eng; 5 und 3 eng; 5 und 1 eng				
$\frac{l_{107,5}}{l_{7,5}} =$	1,223	1,191	1,166	1,195

An diesen Werthen ist eine Correction dafür anzubringen, dass der Wasserwerth des Thermometers bei 7,5° ein anderer ist, als bei 107,5°. Um die für die Berechnung nothwendigen Grössen zu bestimmen, wurden bei einem zerbrochenen Apparate die erforderlichen Wägungen ausgeführt. Die Gefässe der verschiedenen Thermometer besitzen nahezu gleiche Grösse und deshalb wird der für den zerbrochenen Apparat ermittelte Werth auch für die übrigen Gefässe gültig sein, um so mehr, da nur das Verhältniss der Wasserwerthe bei 107,5° und 7,5° in die Correction eingeht. Es wurde gefunden:

Gewicht des Quecksilbers	5,478 g
„ „ Glases	0,602 „

Die spec. Wärme des Quecksilbers¹⁾ bei 0° ist 0,0333

„	„	„	„	„	100°	0,0333.0,977
„	„	„	„	Glases ²⁾	0°	0,177
„	„	„	„	„	100°	0,183

1) Nach den neueren Versuchen von Naccari (Beibl. 12. p. 847. 1888) und Milthaler (Wied. Ann. 36. p. 897. 1889) ist nicht mehr daran zu zweifeln, dass das früher gefundene Resultat (Winkelmann, Pogg. Ann. 159. p. 152. 1876), nach welchem die specifische Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur abnimmt, richtig ist. Naccari findet für das Verhältniss der specifischen Wärmen bei 100° und 0° den Werth 0,984, Milthaler 0,972, während ich 0,976 gefunden hatte. Das Mittel dieser Werthe — 0,977 — ist in die obige Rechnung eingeführt.

2) Graetz, Wied. Ann. 14. p. 238. 1861. Nach Beobachtungen von Dulong und Petit.

Ferner ist der Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers im Glase 0,0₃157.¹⁾

Mit diesen Angaben wird der Wasserwerth

des Thermometergefässes bei 100° = C_{100} = 0,2575

" " " 0° = C_0 = 0,2617

Daher:

$$\frac{C_{100}}{C_0} = 0,984.$$

Multiplirt man mit diesem Factor die oben gefundenen Werthe, so erhält man die in der folgenden Tabelle angegebenen. Den Temperaturcoëfficienten α der Wärmeleitung liefert die Gleichung:

$$\frac{l_{107,5}}{l_{7,5}} = \frac{1 + \alpha \cdot 107,5}{1 + \alpha \cdot 7,5}.$$

Luft.

Apparate

	1 weit und eng	3 weit und eng	5 und 3 eng	5 und 1 eng
$\frac{l_{107,5}}{l_{7,5}}$ (corrigirt)	1,2034	1,1719	1,1670	1,1759
α (Temperaturcoëfficient)	0,00206	0,00174	0,00169	0,00178

Das Mittel der beiden ersten Werthe von α ist 0,00190; das Mittel der beiden letzten Werthe 0,00174. Die Uebereinstimmung ist nicht gross, aber sie ist doch genügend, um zu beweisen, dass die Combination mit dem Apparat 5 brauchbare Resultate liefert, was mit Rücksicht auf spätere Untersuchungen, wie in § 3 bemerkt wurde, von Vortheil ist.

§ 5. Die Beobachtungen mit Wasserstoff.

Das Gas wurde durch Zink aus verdünnter Schwefelsäure entwickelt und durch eine concentrirte Lösung von doppelt chromsaurem Kali gewaschen.

Nach Angabe der ersten ausführlichen Versuchsreihe, beschränke ich mich später der Raumersparniss wegen auf die Mittheilung der Summe der beobachteten Zeiten für die einzelnen Beobachtungen.

1) Der cubische Ausdehnungscoëfficient des Jenaer Normalglases, aus dem die Thermometer angefertigt waren, ist 0,0₄244.

Apparat 1 (weit); Druck 200 mm; in Eis.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
19,90	0,0	
18,90	3,45	0,006 490
	6,95	619
	10,85	540
	14,70	629
	19,30	509
	23,70	574
	28,80	537
	34,20	529
	40,10	519
	46,60	507
	53,75	502
	61,60	513
	70,95	483
5,90	81,45	482
Summe	496,40	

Fernere Beobachtungen:

496,40
495,70
497,10
497,05
496,80
495,30
496,00
495,60

Mittel 496,20

$v \cdot \log e = 0,006 516$ Temp. $7,40^\circ$.

Apparat 1 (weit), Druck 20 mm;
in siedendem Wasser von $99,72^\circ$.

Temperatur	Beobachtungen
119,85	361,30
.	362,70
.	362,00
.	363,80
.	362,65
105,85	362,30
Mittel	362,46

$v \cdot \log e = 0,008 765$ Temp. $107,23^\circ$.

Apparat 1 (weit); Druck 200 mm;
in siedendem Wasser von $99,81^\circ$.

Temperatur	Beobachtungen
119,85	364,05
.	364,60
.	364,15
.	365,20
.	364,90
105,85	366,25
Mittel	364,92

$v \cdot \log e = 0,008 765$ Temp. $107,27^\circ$.

Apparat 3 (weit); Druck 200 mm;
in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,50	438,05
.	438,55
.	438,80
.	438,95
.	436,75
.	438,30
.	435,90
6,50	437,90
Mittel	437,90

$v \cdot \log e = 0,007 058$ Temp. $7,70^\circ$.

Apparat 3 (weit); Druck 200 mm;
in siedendem Wasser von $99,75^\circ$.

Temperatur	Beobachtungen
118,36	388,80
.	386,65
.	387,30
.	388,65
104,36	389,50
Mittel	388,18

$v \cdot \log e = 0,009 262$ Temp. $106,50^\circ$.

Apparat 3 (weit); Druck 100 mm; in siedendem Wasser von $99,95^\circ$.

Temperatur	Beobachtungen
118,88	376,7
.	376,6
.	378,1
.	377,5
.	377,6
104,88	378,3
Mittel	377,5

$v \cdot \log e = 0,009 264$
Temp. $106,86^\circ$.

Apparat 5; Druck 100 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,13	451,10
⋮	452,10
⋮	451,35
6,13	451,05

Mittel 451,40

 $v. \log e = 0,007\,038$ Temp. $7,51^\circ$.Apparat 5; Druck 100 mm;
in siedendem Wasser von $99,78^\circ$.

Temperatur	Beobachtungen
118,68	375,05
⋮	374,05
⋮	374,65
⋮	375,05
104,68	373,30

Mittel 374,42

 $v. \log e = 0,009\,364$ Temp. $106,68^\circ$.Apparat 5; Druck 200 mm; in siedendem Wasser von $99,77^\circ$.

Temperatur	Beobachtungen
118,68	374,55
⋮	375,10
⋮	374,80
104,68	375,75

Mittel 375,05

Apparat 5; Druck 200 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,13	451,20
⋮	451,00
⋮	449,35
⋮	450,40
⋮	448,30
6,13	448,20

Mittel 449,76

 $v. \log e = 0,007\,064$ Temp. $7,51^\circ$.Apparat 5; Druck 200 mm;
in siedendem Wasser von $99,95^\circ$.

Temperatur	Beobachtungen
118,68	379,10
⋮	379,05
⋮	378,65
104,68	378,00

Mittel 378,70

 $v. \log e = 0,009\,392$ Temp. $106,76^\circ$.

App. 1 (eng); Druck 100 mm; in Eis.

Temperatur ¹⁾	Beobachtungen
20,21	141,70
18,21	2,10
⋮	2,55
⋮	2,30
⋮	1,75
⋮	2,10
⋮	1,15
⋮	1,20
⋮	2,30
6,21	2,05

Mittel 141,92

 $v. \log e = 0,01207$ Temp. $7,55^\circ$.Apparat 1 (eng); Druck 200 mm;
in siedendem Wasser von $99,88^\circ$.

Temperatur ¹⁾	Beobachtungen
119,29	118,40
⋮	80
⋮	45
⋮	25
105,29	70

Mittel 118,52

 $v. \log e = 0,01541$ Temp. $107,03^\circ$.

App. 1 (eng); Druck 200 mm; in Eis.

Temperatur ¹⁾	Beobachtungen
20,21	142,35
⋮	1,95
⋮	2,30
⋮	2,05
⋮	2,30
⋮	1,85
⋮	2,20
⋮	1,95
⋮	2,35
6,21	2,85

Mittel 142,21

 $v. \log e = 0,01205$ Temp. $7,55^\circ$.Apparat 1 (eng); Druck 200 mm;
in siedendem Wasser von $99,80^\circ$.

Temperatur ¹⁾	Beobachtungen
119,29	118,25
⋮	70
⋮	40
⋮	75
105,29	20
	95

Mittel 118,54

 $v. \log e = 0,01539$ Temp. $107,00^\circ$.

1) Die Beobachtungen sind hier von 2 zu 2 Grad ausgeführt.

Apparat 3 (eng); Druck 100 mm;
in Eis.

Temperatur¹⁾ Beobachtungen

19,95	125,55
.	5,35
.	5,30
.	5,20
	5,85
	5,75
	4,80
	5,15
	5,15
5,95	4,85

Mittel 125,26

$v \cdot \log e = 0,01396$ Temp. $7,42^\circ$.

Apparat 3 (eng); Druck 200 mm;
in Eis.

Temperatur¹⁾ Beobachtungen

19,95	124,85
.	5,25
.	4,35
.	5,65
	5,10
	5,55
	5,05
	4,90
	5,35
5,95	5,35

Mittel 125,14

$v \cdot \log e = 0,01397$ Temp. $7,42^\circ$.

Apparat 3 (eng); Druck 200; in siedendem Wasser von $99,96^\circ$.

Temperatur Zeit $v \cdot \log e$

118,96	0,0	
116,96	2,75	0,01756
114,96	5,80	70
112,96	9,55	26
110,96	13,50	58
108,96	18,65	40
106,96	24,95	38
104,96	33,20	46

Summe 108,40

Fernere Beobachtungen

108,40
8,60
7,65
9,25
8,95
8,25
8,65

Mittel 108,55

$v \cdot \log e = 0,01742$
Temp. $106,90$

In dem ersten Versuche dieses Paragraphen, der sich auf Apparat 1 (weit) bei der Abkühlung in Eis bezieht, lässt sich ebenso wie bei den früheren Versuchen eine Abnahme der Grösse $v \cdot \log e$ mit wachsender Zeit erkennen. Da zu Anfang der Beobachtung schon Fehler von 0,1 Sec. in der Zeitbestimmung einen grossen Einfluss auf $v \cdot \log e$ ausüben, so ist eine Vergleichung des ersten und letzten Werthes von $v \cdot \log e$ sehr unsicher; ein besseres Urtheil über die Grösse der Abnahme wird man erhalten, wenn man aus der ersten Hälfte der Beobachtungen das Mittel der Werthe von $v \cdot \log e$ bildet und ebenso aus der letzten Hälfte. Man erhält dann:

$v \cdot \log e$	Temperatur
0,006 557	$8,95^\circ$
6 505	$7,20$
Differenz in Proc. 0,8	Diff. $1,75^\circ$

Vergleicht man die Werthe von $v \cdot \log e$ bei der Temperatur von $7,40^\circ$ und $107,25^\circ$, so ergibt sich, dass diese Grösse

1) Die Zeitbeobachtungen sind hier von 2 zu 2 Grad ausgeführt.

um 0,34 Proc. pro Grad wächst; für die Temperaturdifferenz von $1,75^{\circ}$ muss also $v \cdot \log e$ um 0,59 Proc. abnehmen, während die obige Berechnung aus der Beobachtung des ersten Versuches 0,8 Proc. liefert. Diese Uebereinstimmung ist genügend.

Die letzte Versuchsreihe für den Apparat 3 (eng) in siedendem Wasser ist deshalb ausführlich mitgetheilt, um zu zeigen, dass auch hier, wo die Abkühlungsgeschwindigkeit den Maximalwerth von allen Beobachtungen darstellt, die Abnahme von $v \cdot \log e$ mit wachsender Zeit nicht grösser ist, als sie erwartet werden kann; hierin liegt der Beweis, dass sich um die Hülle keine Schicht höherer Temperatur, als die des Bades, ausgebildet hat.

Reducirt man die angegebenen Werthe von $v \cdot \log e$ auf auf die gleiche Temperatur, so erhält man:

Temp.	Wasserstoff $v \cdot \log e$				App. 1 (eng)	App. 3 (eng)
	App. 1 (weit)	App. 3 (weit)	App. 5			
7,5	0,006 518	0,007 054	0,007 051		0,01206	0,01396
107,5	8 770	9 283	9 393		1543	1744

Daraus ergibt sich das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten bei $107,5$ und $7,5^{\circ}$.

Apparate

$\frac{w_{107,5}}{w_{7,5}} =$	1 weit und eng;	3 weit und eng;	5 und 3 eng;	5 und 1 eng
	1,202	1,181	1,163	1,205

Die für die Wasserwerthe corrigirten Werthe und die Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung sind folgende:

$\frac{w_{107,5}}{w_{7,5}}$ (corrigirt)	1,1828	1,1621	1,1444	1,1858
α	0,00185	0,00164	0,00146	0,00188

Das Mittel der beiden ersten Werthe von α ist 0,00175.

§ 6. Die Beobachtungen mit Kohlensäure.

Das Gas wurde aus Marmor und verdünnter Salzsäure entwickelt und durch eine concentrirte Lösung von doppelt kohlensaurem Natron gewaschen.

Der Raumersparniss wegen beschränke ich mich im Folgenden auf die Wiedergabe der beobachteten Summe der Zeiten nebst den Temperaturangaben.

Apparat 1 (weit); Druck 19 mm;
in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,0°	2052,0
⋮	2053,2
8,0	2049,4
Mittel	2051,5

$v \cdot \log e = 0,001\ 087$. Temp. 7,82°.

Apparat 1 (weit); Druck 40 mm;
in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,0°	2033,9
⋮	2035,2
8,0	2030,0
Mittel	2033,0

$v \cdot \log e = 0,001\ 096$. Temp. 7,82°.

Apparat 1 (weit); Druck 40 mm
(neu gefüllt); in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,0°	2036,1
⋮	2032,7
8,0	2030,5
Mittel	2033,1

$v \cdot \log e = 0,001\ 096$. Temp. 7,82°.

Apparat 3 (weit); Druck 19 mm;
in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,33°	1801,1
⋮	1794,3
8,33	1798,4
Mittel	1797,9

$v \cdot \log e = 0,001\ 213$. Temp. 7,98°.

Apparat 3 (weit); Druck 40 mm;
in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,33°	1791,4
⋮	1791,7
8,33	1791,9
Mittel	1791,7

$v \cdot \log e = 0,001\ 217$. Temp. 7,98°.

Apparat 3 (weit); Druck 40 mm
(neue Füllung); in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,33°	1800,6
⋮	1800,9
8,33	1796,6
Mittel	1799,3

$v \cdot \log e = 0,001\ 212$. Temp. 7,98°.

Apparat 1 (weit); Druck 10 mm;
in siedendem Wasser von 99,76°.

Temperatur	Beobachtungen
119,87°	1014,4
⋮	1015,7
107,87	1017,7
Mittel	1015,9

$v \cdot \log e = 0,002\ 178$. Temp. 107,64°.

Apparat 1 (weit); Druck 40 mm;
in siedendem Wasser von 99,91°.

Temperatur	Beobachtungen
119,87°	1024,8
⋮	1025,4
107,87	1028,1
Mittel	1026,1

$v \cdot \log e = 0,002\ 178$. Temp. 107,72°.

Apparat 1 (weit); Druck 40 mm;
in siedendem Wasser von 99,95°.

Temperatur	Beobachtungen
119,87°	1028,7
⋮	1031,2
107,87	1029,1
Mittel	1029,8

$v \cdot \log e = 0,002\ 177$. Temp. 107,74°.

Apparat 3 (weit); Druck 10 mm;
in siedendem Wasser von 99,76°.

Temperatur	Beobachtungen
118,89°	1006,2
⋮	1006,8
108,89	1007,3
Mittel	1006,8

$v \cdot \log e = 0,002\ 366$. Temp. 107,15°.

Apparat 3 (weit); Druck 40 mm;
in siedendem Wasser von 99,92°.

Temperatur	Beobachtungen
118,89°	1014,1
⋮	1017,1
108,89	1015,8
Mittel	1015,7

$v \cdot \log e = 0,002\ 363$. Temp. 107,23°.

Apparat 3 (weit); Druck 40 mm;
in siedendem Wasser von 99,98°.

Temperatur	Beobachtungen
118,89°	1021,2
⋮	1021,6
108,89	1021,3
Mittel	1021,4

$v \cdot \log e = 0,002\ 361$. Temp. 107,26°.

Apparat 5; Druck 19 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,15°	1828,5
:	1828,8
8,15	1834,3
Mittel	1830,5

 $v \cdot \log e = 0,001\ 205.$ Temp. 7,90°.Apparat 5; Druck 40 mm;
in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,15°	1829,1
:	1826,7
8,15	1829,2
Mittel	1828,4

 $v \cdot \log e = 0,001\ 207.$ Temp. 7,90°.

Apparat 5; Druck 19 mm. In siedendem Wasser von 99,86°.

Temperatur	Beobachtungen
118,71	1034,0
:	1034,3
106,71	1036,8
Mittel	1035,0

Apparat 5; Druck 10 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,15°	1837,4
:	1835,3
8,15	1836,3
Mittel	1836,3

 $v \cdot \log e = 0,001\ 202.$ Temp. 7,90°.Apparat 5; Druck 10 mm;
in siedendem Wasser von 99,68°.

Temperatur	Beobachtungen
118,71°	1023,1
:	1023,8
106,71	1023,4
Mittel	1023,4

 $v \cdot \log e = 0,002\ 396.$ Temp. 107,02°. $v \cdot \log e = 0,002\ 341.$ Temp. 107,12°.Apparat 1 (eng); Druck 43 mm;
in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
19,32°	1419,7
:	1418,5
7,32	1424,7
Mittel	1421,0

 $v \cdot \log e = 0,001\ 647.$ Temp. 7,49°.Apparat 1 (eng); Druck 43 mm;
in siedendem Wasser von 99,70°.

Temperatur	Beobachtungen
119,54°	754,5
:	756,9
:	755,8
:	756,5
107,54	755,5
Mittel	755,8

 $v \cdot \log e = 0,002\ 983.$ Temp. 107,45°.

Apparat 1 (eng); Druck 19 mm; in siedendem Wasser von 99,79°.

Temperatur	Beobachtungen
119,54°	759,1
:	760,3
:	760,3
:	761,3
107,54	761,1
Mittel	760,4

 $v \cdot \log e = 0,002\ 984.$ Temp. 107,49°.Apparat 3 (eng); Druck 43 mm;
in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,73°	1130,3
:	1133,0
8,73	1133,5
Mittel	1132,3

 $v \cdot \log e = 0,001\ 875.$ Temp. 8,19°.Apparat 3 (eng); Druck 43 mm;
in siedendem Wasser von 99,70°.

Temperatur	Beobachtungen
119,02°	718,2
:	716,3
107,02	718,4
Mittel	717,7

 $v \cdot \log e = 0,003\ 262.$ Temp. 107,20°.

Apparat 3 (eng); Druck 19 mm; in siedendem Wasser von 99,71°.

Temperatur Beobachtungen

119,02°	716,6
.	715,9
.	718,6
.	720,4
107,02	719,9

$v \cdot \log e = 0,003\ 265$. Temp. 107,20°.

Mittel 718,3

Reducirt man die angegebenen Werthe auf die gleiche Temperatur, so erhält man:

Kohlensäure; $v \cdot \log e$.

Temp.	App. 1 (weit)	App. 3 (weit)	App. 5	App. 1 (eng)	App. 3 (eng)
7,5	0,001 090	0,001 208	0,001 200	0,001 647	0,001 865
107,5	2 176	2 366	2 343	2 984	3 268

Hieraus das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten der Kohlensäure bei 107,5° und 7,5°:

Apparate

1 weit und eng 3 weit und eng 5 und 3 eng 5 und 1 eng

$K_{107,5}$	= 1,451	1,373	1,391	1,434
$K_{7,5}$				

Die für die Wasserwerthe corrigirten Werthe dieses Verhältnisses und die Temperaturcoefficienten der Kohlensäure sind:

$K_{107,5}$ (corr.)	1,4278	1,3510	1,3688	1,4109
$K_{7,5}$				
α	0,00442	0,00360	0,00379	0,00424

Das Mittel der beiden ersten Werthe ist $\alpha = 0,00401$.

§ 7. Uebersicht der Resultate.

Stellt man für die drei untersuchten Gase die Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung zusammen, so erhält man:

	a Apparate		Mittel aus a und b	c Apparate	
	1 weit u. eng	3 weit u. eng		5 u. 3 eng	5 u. 1 eng
Luft . . .	0,00206	0,00174	00,0190	0,00166	0,00178
Wasserstoff	185	164	175	146	188
Kohlensäure	442	360	401	379	424

Die beiden ersten Werthe a und b sind unmittelbar miteinander vergleichbar. Man sieht, dass der Werth a für jedes der drei Gase grösser ist, als der entsprechende Werth b

Daraus geht, abgesehen von den Einzelbeobachtungen, hervor, dass die vorhandenen Differenzen nicht durch Beobachtungsfehler allein verursacht sind, sondern dass ein constanter Einfluss im Sinne der vorhandenen Differenzen gewirkt hat. Dieser kann entweder in dem Vorgange des Einschmelzens der kleineren Hülle an Stelle der grösseren gesucht werden, indem die bei der Berechnung gemachte Voraussetzung, dass durch die Veränderung der Hülle Glasleitung und Strahlung keine Veränderung erfahren haben, nicht vollkommen erfüllt ist, oder darin, dass die Gradtheilung der Apparate keine so exacte ist, wie die Versuche verlangen. Da das Thermometergefäss in die Hülle eingeschmolzen ist, so ist eine Vergleichung von Grad zu Grad mit einem Normalthermometer mit den grössten Schwierigkeiten verknüpft. Wie schon früher¹⁾ nachgewiesen wurde, übt ein Fehler in der Graduirung des Thermometers nur dann einen Einfluss auf das Endresultat aus, wenn die einzelnen Grade unter sich Verschiedenheiten zeigen, wenn also Caliberfehler vorhanden sind, dagegen ist es nicht nothwendig, dass der Gradwerth eines einzelnen Grades selbst genau ist. — Die Gleichmässigkeit der Differenzen der Werthe a und b dem Sinne nach beweist die grosse Genauigkeit der Versuche, die nur mit Hülfe des electricischen Registrirapparates und durch die Maassnahme erreichbar war, dass fast nach jedem Versuche der Nullpunkt, resp. der Siedepunkt mit möglichster Genauigkeit ermittelt wurde. Es diente hierzu ein sehr stark vergrösserndes Fernrohr mit Doppelfäden und Trommeltheilung, durch das noch $\frac{1}{200}$ Grad abgelesen wurde. — Die Berechnungsweise lässt unmittelbar erkennen, dass eine beträchtliche Genauigkeit der Beobachtungen erforderlich ist, um keine grösseren Differenzen in dem Endresultat zu bewirken, als oben angegeben sind. Die etwaigen Fehler haben einen um so grösseren Einfluss, je schlechter das untersuchte Gas die Wärme leitet; es sind deshalb von den hier untersuchten Gasen bei der Kohlensäure die grössten Differenzen zu erwarten. Der Werth b für Kohlensäure $\alpha = 0,00360$ verwandelt sich in $0,00390$, wenn man in jedem der vier Werthe,

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 505. 1876.

durch die *v. loge* berechnet wird, nur einen Fehler von 0,2 Proc. so annimmt, dass diese Fehler sämmtlich in demselben Sinne wirken. Mit Rücksicht auf die obige Bemerkung, dass die vorhandenen Differenzen zwischen den Werthen *a* und *b* nicht allein durch Beobachtungsfehler bedingt sind, geht hieraus hervor, dass die Beobachtungen in der That die Genauigkeit besitzen, die von vornherein angestrebt wurde, und dass es wohl kaum erreichbar ist, die Genauigkeit bei dieser Art von Beobachtungen noch erheblich weiter zu treiben.

Es ist von Schleiermacher bei der Vergleichung der absoluten Werthe der Wärmeleitung darauf hingewiesen¹⁾, dass bei Versuchen mit sich abkühlenden Thermometern die Angabe des Thermometers hinter der Temperatur der Oberfläche des Gefässes zurückbleibt. „Infolge davon würde die Abkühlungsgeschwindigkeit zu klein gefunden. Das Zurückbleiben wird um so beträchtlicher sein, je besser das Gas leitet.“ Schon in meiner ersten Arbeit über die Wärmeleitung der Gase habe ich, wie auch Schleiermacher bemerkt, die hier vorliegende Frage erörtert²⁾ und eine kleine Differenz in dem angegebenen Sinne gefunden, von der es aber zweifelhaft blieb, ob sie durch das Zurückbleiben des Thermometers verursacht war. Wenn nun diese Differenz bei der Bestimmung der absoluten Werthe der Wärmeleitung nur von geringem Belang ist, so könnte sich die Sache wesentlich anders verhalten bei der Ermittlung der Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung, besonders dann, wenn Beobachtungen, die mit verschiedenen Gasen ausgeführt wurden, miteinander combinirt werden. Dies geschieht aber bei Versuchen, welche nach der zuerst angegebenen Art (§ 3) angestellt werden. Zwar ist schon durch Eichhorn³⁾ gezeigt, dass die verschiedensten Apparate, die wegen der verschiedenen Grösse ihrer Abkühlungsgeschwindigkeiten einen Einfluss der bezeichneten Art hätten hervortreten lassen müssen, fast vollständig übereinstimmende Resultate liefern. Indess lag den Eichhorn'schen Versuchen die Voraussetzung zu

1) Schleiermacher, l. c. p. 641.

2) Winkelmann, Pogg. Ann. 156. p. 516. 1875.

3) Eichhorn, Wied. Ann. 40. p. 716. 1890.

Grunde, dass der Temperaturcoefficient für Luft und Wasserstoff identisch sei, und gerade diese Voraussetzung wollte ich bei den hier beschriebenen Versuchen umgehen, um so einen noch sichereren Aufschluss über den etwaigen Einfluss des Zurückbleibens des Thermometers zu gewinnen und die Bestimmung der Temperaturcoefficienten ganz unabhängig von theoretischen Voraussetzungen zu gestalten. Da das Zurückbleiben um so beträchtlicher ist, je besser das Gas leitet, so stand zu erwarten, dass der Wasserstoff, der etwa siebenmal besser die Wärme leitet als Luft, wesentlich andere Werthe für den Temperaturcoefficienten liefern würde, als Luft, wenn in der That das Zurückbleiben von nennenswerther Bedeutung sein sollte. Man sieht aber aus der letzten Zusammenstellung, dass der Unterschied für beide Gase nur sehr gering ist; denn während für Luft 0,00206, resp. 0,00174 gefunden wurde, lieferte der Wasserstoff die Werthe 0,00185, resp. 0,00164. Diese kleine Differenz kann ebensowohl in der Natur der Gase, wie auch in Beobachtungsfehlern begründet sein. Ich bin deshalb der Meinung, dass der wahre Werth der Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung für die Gase Luft, Wasserstoff und Kohlensäure sehr nahe richtig in den vorliegenden Werthen bestimmt ist. — Wie es kommt, dass Schleiermacher bedeutend grössere Werthe — nämlich 0,00281 für Luft, 0,00275 für Wasserstoff und 0,00548 für Kohlensäure — gefunden hat, vermag ich nicht anzugeben. Indessen möchte ich doch auf einen Punkt hinweisen, der hier vielleicht von Bedeutung ist. Schleiermacher beobachtet die Wärmeabgabe eines Drahtes von 0,405 mm Durchmesser in Glasröhren, deren lichter Durchmesser 24,2, resp. 15,6 mm war. Da von der Drahtoberfläche in einer bestimmten Zeit die gleiche Wärmemenge abgegeben wird, die die Glashülle in derselben Zeit aufnimmt, so muss das Temperaturgefälle dt/dx auf dem Wege vom Draht zum Glase enorme Unterschiede aufweisen. Bei dem Apparat I ist dies Gefälle in unmittelbarer Nähe des Drahtes 60 mal so gross, als an der Glasoberfläche, bei dem Apparat II 39 mal. Da die Temperaturdifferenz von Draht und Hülle bei den Schleiermacher'schen Versuchen nur gering war, so werden zwar die absoluten Werthe des Temperaturgefälles nur

in der Nähe der Drahtoberfläche bedeutende Werthe annehmen; es scheint mir aber nicht ausgeschlossen, dass diese schon einen Einfluss auf die Bestimmung der Temperaturcoefficienten ausüben. Die Mittelwerthe, die der Schleiermacher'sche Apparat I liefert:

Luft 0,00296; Wasserstoff 0,00285; Kohlensäure 0,00549

sind sämmtlich grösser, als jene des Apparates II:

Luft 0,00266; Wasserstoff 0,00265; Kohlensäure 0,00547.

Diese Differenzen würden, wenn sie sichergestellt wären, für die obige Auffassung sprechen, da bei dem Apparat I der grössere Unterschied des Temperaturgefälles auftritt. Indessen zeigen die Einzelwerthe der beiden Apparate für die einzelnen Gase — auch wenn man von der Kohlensäure ganz absieht, weil die Mittelwerthe fast vollständig übereinstimmen — zu grosse Unterschiede untereinander, um in den Beobachtungen selbst eine Stütze für die dargelegte Vermuthung zu finden. Wenn es möglich gewesen wäre, die Dicke der Drähte erheblich zu variiren, dann würde eine Entscheidung der hier vorliegenden Frage gewonnen sein.

Die Resultate von Eichhorn¹⁾ stimmen mit den von mir beobachteten Werthen genügend überein, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung von	
Luft und Wasserstoff	Kohlensäure
0,00199	0,00367

Die Werthe *c* und *d* der letzten Tabelle, welche durch die Combination der Werthe des Apparates 5 mit denen der Apparate 1 (eng) und 3 (eng) erhalten wurden, sind für die vorliegende Bestimmung *ohne Bedeutung*; sie zeigen aber, dass diese Combination Resultate liefert, die in ihrem Mittelwerthe mit den Werthen *a* und *b* genügend übereinstimmen, sodass es möglich sein wird, durch die gleiche Combination in Zukunft andere Gase zu untersuchen.

1) Eichhorn, Wied. Ann. 40. p. 719. 1890.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

II. Fortpflanzungsgeschwindigkeit electricischer Wellen in einigen festen Isolatoren; von L. Arons und H. Rubens.

In einem kürzlich erschienenen Aufsatz ¹⁾ haben wir eine Methode beschrieben, welche die Fortpflanzungsgeschwindigkeit electricischer Wellen zunächst in isolirenden Flüssigkeiten zu messen gestattet. Die Anwendung derselben ergab eine erwünschte Bestätigung der Maxwell'schen Theorie, wonach die Fortpflanzungsgeschwindigkeit electricischer Wellen gleich der Quadratwurzel aus der Dielectricitätsconstante sein muss. Es lag nahe, die Untersuchung in zwei Richtungen fortzuführen. Einerseits fragte es sich, ob man nicht auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in einigermaassen leitenden Flüssigkeiten messen könnte; diese Frage bietet ein besonderes Interesse in Anbetracht der sehr grossen Werthe der Dielectricitätsconstante, welche für destillirtes Wasser (80) und Alkohol (25) von einer Reihe von Beobachtern ²⁾ gefunden worden sind. Andererseits galt es, die Methoden auch auf feste Substanzen anzuwenden, vor allen Dingen auf das Glas, über dessen electricisches Verhalten sich auch nach den neuesten Untersuchungen ³⁾ widersprechende Angaben finden. Unsere Versuche mit schwach leitenden Flüssigkeiten haben zu keinem Ergebniss in der angedeuteten Richtung geführt, dagegen hat sich unsere Methode für einige feste Körper bewährt und namentlich auch für das Glas die Richtigkeit der Maxwell'schen Theorie durchaus bestätigt.

1) Arons u. Rubens, Wied. Ann. 42. p. 582. 1891.

2) Cohn u. Arons, Wied. Ann. 33. p. 313. 1888. A. Winkelmann, Wied. Ann. 38. p. 161. 1889. E. Cohn, Wied. Ann. 38. p. 42. 1889. S. Tereschin, Wied. Ann. 36. p. 792. 1889. Donle, Wied. Ann. 40. p. 307. 1890. Gouy, Compt. rend. 106. p. 540. 1888. Rosa, Phil. Mag. (5) 31. p. 200. 1891.

3) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. Lond. 46. p. 292. 1889. R. Blondlot, Compt. rend. 112. p. 1058. 1891. E. Lecher, Wied. Ann. 42. p. 142. 1891.

Versuche mit schwach leitenden Flüssigkeiten.

Die Versuchsanordnung war genau die nämliche wie gelegentlich der früheren Arbeit.¹⁾ Auf die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Wasser mussten wir sehr bald verzichten. Wurde der Blechkasten, welcher auch bei den früheren Versuchen die zu untersuchenden Flüssigkeiten enthielt, mit destillirtem Wasser gefüllt, so bildete er das Ende der Schwingungen auf seiner Seite. Es blieb für die Angaben des Bolometers völlig gleichgültig, was mit den aus dem Kasten heraustretenden und zu den Endplatten führenden Drahtstücken (*DJ*, *HL* in der Figur der citirten Arbeit p. 584) geschah. Dieselben konnten sogar völlig entfernt werden. Ja, ähnliche Erscheinungen traten schon ein, wenn der obere und untere Draht nur durch eine Wassersäule in einem Glasrohr von mässiger Weite mittelst angehängter Kupferdrahtelectroden an irgend einer Stelle verbunden wurden. Je näher sich die Enden der Kupferdrähte in Wasser gegenüberstanden, um so vollkommener wirkte die Verbindung wie eine metallische Ueberbrückung.

Nicht ganz so aussichtslos erschienen anfangs die Versuche mit Alkohol. Die Schwingungen pflanzten sich in merklichem Betrage durch den mit Alkohol gefüllten Kasten hindurch fort. Dagegen zeigte sich bei der Untersuchung mit den kleinen verschiebbaren „Leydener Flaschen“²⁾, dass die Verhältnisse wesentlich anders lagen, als bei den früheren Versuchen. Statt dass nämlich die beiden Hälften des Drahtvierecks diesseits und jenseits der Zuleitungsstelle der Schwingungen je in einer halben Welle schwangen, wenn die Zuleitungsstelle sich in dem Punkte des kleinsten Bolometerausschlages (Indifferenzpunkt) befand, zeigte es sich, dass auf der nicht vom Kasten unterbrochenen, also der Untersuchung zugänglichen Seite, mehrere Minima lagen. Dazu kam, dass bei der Verschiebung der Zuleitungsstelle der Abfall zum Minimum des Bolometerausschlages im Gegensatz zu den früheren Beobachtungen starke Asymetrie zeigte.

1) Arons u. Rubens, l. c. p. 582.

2) Arons u. Rubens, l. c. p. 586.

Die Lage des „Indifferenzpunktes“ war deshalb nur schwierig aufzufinden, da die Methode der Schwerlinie¹⁾ versagte. Versuchte man aus den wenigstens näherungsweise gefundenen Werthen in der früher beschriebenen Weise den „Brechungs-exponenten“ für Alkohol zu berechnen, so ergaben sich je nach der Länge des von Alkohol umgebenen gebogenen Drahtes im Kasten Werthe zwischen 4 und 14; selbstverständlich kommt denselben keinerlei Bedeutung zu, da dem Rechnungsverfahren die Voraussetzung zu Grunde liegt, dass rechts und links vom „Indifferenzpunkt“ eine einzige halbe Welle liegt. Die Erklärung der beschriebenen Erscheinungen — mehrfache mehr oder weniger stark ausgeprägte Minima und Asymetrie im Abfall zum Indifferenzpunkt — finden wir in dem Umstand, dass der mit Alkohol gefüllte Kasten zwar einen Theil der Schwingungen hindurchlässt, einen anderen, nicht unbeträchtlichen Theil dagegen reflectirt, sodass eine Uebereinanderlagerung verschiedener Wellenzüge in der Leitung stattfindet.

Versuche mit festen Körpern.

Wir untersuchten zunächst das Paraffin, da sich dasselbe bequem in geschmolzenem Zustande in den Blechkasten giessen liess, sodass es nach dem Erstarren den vorher luft-erfüllten Raum seinerseits völlig ausfüllte. Schon Schiller²⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, dass Paraffin je nach der Art der Abkühlung sowohl in den optischen wie in den electrischen Constanten Verschiedenheiten aufweist; auch dem unbewaffneten Auge bieten sich Unterschiede dar; das schnell gekühlte Paraffin erscheint fast durchsichtig, das langsam gekühlte milchweis. Bei den grossen Massen, mit denen wir arbeiteten, kühlte sich das Paraffin sehr langsam ab, sodass sich schliesslich die milchweisse Modification bildete. Während des Ueberganges aus dem flüssigen in den endlichen festen Zustand zeigte das Paraffin aber beim Erstarren innerhalb einer beträchtlichen Zeit auch die durchsichtige Modification. Wir stellten nun der Vollständigkeit

1) Arons u. Rubens, l. c. p. 584.

2) Schiller, Pogg. Ann. 152. p. 535. 1874.

halber unsere Messungen sowohl beim flüssigen, als beim eben erstarrten und bei dem festen milchweissen Paraffin an. Bei der schon oben erwähnten Langsamkeit der Abkühlung konnten wir für jeden Zustand eine grössere Zahl von Beobachtungsreihen erhalten; die Ergebnisse enthält Tab. I (p. 212). Wir fanden bei der Messung der Dielectricitätsconstante nach Schiller's Methode, dass die Dielectricitätsconstante beim flüssigen Paraffin den Werth 1,98 hatte, unmittelbar nach dem Erstarren wuchs dieser Werth auf 2,08, um nach der völligen Abkühlung auf 1,95 herunterzugehen. Einen ganz ähnlichen Gang zeigte die von uns gemessene Fortpflanzungsgeschwindigkeit; doch lehrt ein Blick auf die Tab. I, dass die beobachteten Unterschiede nicht weit über die Abweichungen hinausgehen, welche durch die Fehlergrenze der Methode (fast 1 cm Abweichung vom Mittel) hervorgerufen werden können. Die Uebereinstimmung zwischen den Werthen der Dielectricitätsconstante und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist eine gute. (S. Tab. III.) In der Tabelle sind für die Werthe des optischen Brechungsexponenten die von Schiller mittelst Totalreflexion ermittelten Grenzen angegeben. Die absoluten Werthe der Dielectricitätsconstante des Paraffins fanden wir durchweg grösser als Schiller, obwohl wir nach dessen Methode maassen. Der Grund mag darin zu finden sein, dass wir uns einer günstigeren Condensatorform bedienten, wie sie einer¹⁾ von uns beschrieben hat, während Schiller Paraffinplatten zwischen die Platten eines Kohlrausch'schen Condensators brachte.

Wir versuchten schliesslich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Paraffin zu bestimmen, indem wir uns Platten von ca. 0,5 cm Dicke gossen und mit diesen in horizontaler Schichtung den Blechkasten füllten. Die Werthe fielen merklich kleiner aus. Dieses Ergebniss wäre mit dem Schiller'schen in Einklang zu bringen, da sich die von uns gegossenen Platten sehr schnell abkühlten. Doch legen wir auf dasselbe keinen Werth, da sich die Paraffinplatten nicht dauernd eben hielten, sodass sich Luftschichten zwischen denselben befanden. Derartige Luftschichten, besonders in der Nähe

1) Arons, Wied. Ann. 25. p. 291. 1888.

der Drähte, haben aber einen bedeutenden Einfluss, wie folgender Versuch lehrt. Ersetzt man an einer Schmalseite des Drahtvierecks (30 cm) den blanken Kupferdraht durch einen solchen in Kautschukisolirung oder führt man dieselbe Länge Kupferdraht durch eine starkwandige Glascapillare, so erhält man sofort eine starke Verschiebung des Indifferenzpunktes. Wir sahen deshalb von weiteren Versuchen mit Paraffinplatten ab und wendeten uns zu Messungen an Glas.

Das Glas galt bisher für ein Material, an welchem sich die Maxwell'sche Beziehung nicht bestätigen liess. Die Dielectricitätsconstanten ergaben sich bei einer ganzen Reihe von Glassorten viel grösser als das Quadrat des optischen Brechungsexponenten. In letzter Zeit sind wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes, wie oben erwähnt, eine Anzahl von Arbeiten erschienen, die durch Messung der Dielectricitätsconstante mittelst sehr schneller Schwingungen der Lösung der Frage näher zu kommen trachteten.

So hat Lecher¹⁾ Bestimmungen unternommen, die das Ergebniss lieferten, dass mit der Schnelligkeit der Schwingungen die Dielectricitätsconstante wachse; inzwischen haben Cohn und Heerwagen²⁾ gezeigt, dass die Lecher'schen Messungen keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen können. J. J. Thomson³⁾ gelangt zu dem entgegengesetzten Ergebniss. Nach ihm nimmt der Werth der Dielectricitätsconstante ab, wenn man zu schnelleren Schwingungen vorschreitet. Schliesslich hat es Blondlot⁴⁾ unternommen, eine Entscheidung herbeizuführen. Diese Entscheidung fällt nach Blondlot zu Gunsten von J. J. Thomson aus. Er findet für das von ihm untersuchte Glas die Dielectricitätsconstante $2,8 = (1,67)^2$, während der optische Brechungsexponent ungefähr 1,51 ist. Auch er schliesst, dass bei Steigerung der Schwingungszahl die Beziehung $\mu = n^2$ gilt, worin μ die Dielectricitätsconstante und n der optische Brechungsexponent ist. Leider ist bei Blondlot nicht angegeben, wie gross die Dielectricitätsconstante des von ihm benutzten Glases sich

1) Lecher, l. c. p. 142.

2) Cohn u. Heerwagen, Wied. Ann. 43. p. 343. 1891.

3) J. J. Thomson, l. c. p. 1058.

4) Blondlot, l. c.

bei geringeren Schwingungszahlen ergibt; das Fehlen dieser Angabe ist ein ernstlicher Mangel, da schon frühere Beobachter für einzelne Glassorten kleine Werthe der Dielectricitätsconstante auch bei Anwendung niedriger Schwingungszahlen, ja selbst bei Anwendung statischer Methoden gefunden haben.

Unseres Erachtens ist die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit für electrische Wellen die einzige Methode zur Prüfung der Maxwell'schen Beziehung ($n^2 = \mu$). Eine Möglichkeit, die Dielectricitätsconstante für Wellen von der Periode der Lichtschwingungen zu messen, ist vor der Hand nicht gegeben. Die von uns bestimmte Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist vermuthlich in ausserordentlich weiten Grenzen von der Wellenlänge unabhängig, da die Dispersion wohl zweifellos als ein molecularer Vorgang aufzufassen ist und die molecularen Grössen gegenüber den bisher zur Verwendung gelangten electrischen Wellenlängen nicht ins Gewicht fallen.

Wir haben deshalb für zwei verschiedene Sorten Spiegelglas sowohl die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nach unserer Methode, als auch die Dielectricitätsconstante nach der Schiller'schen Methode gemessen; der optische Brechungsexponent wurde so genau als nöthig mittelst des Abbe'schen Refractometers bestimmt. Die Bestimmungen nach unserer Methode wurden genau wie früher ausgeführt; der nämliche Blechkasten wurde mit den Glastafeln (in einem Fall von ca. 7.5 mm, im anderen von ca. 2 mm Dicke) in horizontaler Lage ausgefüllt. Die einzige Veränderung bestand darin, dass die im Kasten befindlichen Drähte von geringerem Querschnitt gewählt wurden, damit die Luftschicht, in welcher sie sich befanden, möglichst dünn war. Die Ergebnisse zeigen übrigens, dass diese Vorsicht kaum nöthig war; es scheint in erster Linie nur erforderlich zu sein, dass die senkrechten Verbindungslinien zwischen oberem und unterem Draht völlig in dem zu untersuchenden Dielectricum verlaufen.

Die Messungen nach der Schiller'schen Methode wurden mit einem Condensator ausgeführt, der im Fall des dünneren Glases aus drei, im anderen Fall aus fünf Metall-

platten bestand, die vertical übereinander lagen. Die oberste und unterste Platte waren stets mit der Erde verbunden, im zweiten Falle auch noch die mittelste; an den übrigen, welche untereinander in Verbindung waren, wurde der Wechsel des Potentials beobachtet.

Die folgenden Tabellen enthalten die Messungen an Paraffin und Glas nach unserer Methode.

Tabelle I.

Dielectricum im Kasten	Lage des Indifferenz- punktes		Electrischer Brechungsexponent n
	kurzer Draht	langer Draht	
Luft	91,0	135,5	135,6
	90,9	135,7	
	91,2	135,6	
Paraffin flüssig	101,2	166,0	$n = \frac{166,9 - 101,2}{135,6 - 91,0} = 1,47$
	101,3	167,5	
	101,1	167,3	
Paraffin erstarrend	102,5	168,2	$n = \frac{168,3 - 102,2}{135,6 - 91,0} = 1,48$
	102,0	168,0	
	102,0	168,7	
Paraffin fest	102,5	166,1	$n = \frac{166,2 - 102,2}{135,6 - 91,0} = 1,43$
	101,9	166,1	
	102,3	166,4	

Tabelle II.

Dielectricum im Kasten	Lage des Indifferenz- punktes		Electrischer Brechungsexponent n
	kurzer Draht	langer Draht	
Luft	59,5	93,0	93,0
	57,5	93,3	
	57,5	92,8	
Glas I	86,2	167,5	$n = \frac{167,6 - 86,6}{93,0 - 58,2} = 2,33$
	86,9	168,3	
	86,8	167,0	
Glas II	86,7	173,4	$n = \frac{173,5 - 86,8}{93,0 - 58,2} = 2,49$
	86,8	173,2	
	86,9	174,0	

In einer Schlusstabelle stellen wir die Endergebnisse der vorliegenden Arbeit mit denjenigen der früheren zusammen.

Tabelle III.

Dielectricum	Dielectricitäts- constante μ	$\sqrt{\mu}$	$\lambda = 6 \text{ m}$	$\lambda = 6 \cdot 10^{-7} \text{ m}$
Paraffin flüssig	1,98	1,41	1,47	1,48
Paraffin erstarrend	2,08	1,44	1,48	bis
Paraffin fest	1,95	1,40	1,43	1,53
Glas I	5,37	2,32	2,33	1,51
Glas II	5,90	2,43	2,49	1,53
Ricinusöl	4,67	2,16	2,05	1,48
Olivöl	3,07	1,75	1,77	1,47
Xylol	2,35	1,53	1,50	1,49
Petroleum	2,07	1,44	1,40	1,45

Physikal. Inst. der Univ. Berlin, Juli 1891.

III. Ueber die scheinbare Veränderlichkeit des electrochemischen Aequivalents des Kupfers; von J. Vanní aus Rom.

Zweck der Arbeit.

Der Gebrauch des Kupfervoltameters bietet ohne Zweifel viele Vortheile dar; eben deswegen ist dasselbe schon seit langer Zeit der Gegenstand von Studien gewesen. Von diesen Studien wollen wir nur die neuesten erwähnen, nämlich die von Hammer¹⁾, Mascart²⁾, Gray³⁾, Ryan.⁴⁾ Ein schon von anderen beobachtetes, aber von Gray speciell studirtes Phänomen hatte jedoch in letzter Zeit die erhaltenen Resultate unsicher erscheinen lassen, denn es schien, dass das electrische Aequivalent des Kupfers anstatt unveränderlich und unabhängig von der Electrodenoberfläche zu sein, wie es das Faraday'sche Gesetz verlangt, sich mit diesen Oberflächen, oder, was dasselbe ist, mit der Dichtigkeit des Stromes verändert.

Man erhielt grosse Abweichungen, welche die Beobachtungsfehler bei weitem überstiegen, sodass jedem Werthe von Dichtigkeit des Stromes auf der Kathode ein besonderer Werth des Aequivalents entsprach. Um ein Beispiel davon zu geben, so findet Gray, dass bei einer Temperatur von 12° C. das electrochemische Aequivalent des Kupfers gleich 0,0,3287 ist bei einer Stromdichtigkeit von 20 Milliampère pro Quadratcentimeter Kathodenfläche und dass dieser Werth auf 0,0,3278 herabgeht bei einer Dichtigkeit von 3,3 Milliampère; ausserdem erhält man noch viel beträchtlichere Veränderungen bei höheren Temperaturen bis zum Werthe von 0,0,3245 bei 35° C.

1) Hammerl, Electr. Zeitschr. December 1883.

2) Mascart, Journ. de phys. (2) 1. p. 109. 1882.

3) Gray, Phil. Mag. 22. p. 389. 1886; 25. p. 179. 1888.

4) Ryan, Lum. Electrique 34. p. 380. 1889.

Hr. Gray versichert in seiner Arbeit, dass diese Veränderlichkeit nur scheinbar sein kann, denn das electrochemische Aequivalent des Kupfers muss nach dem Gesetz von Faraday einen einzigen Werth haben. Diesen findet er, man weiss nicht durch welche Betrachtungen, gleich $0,0,3290$. Er gibt als wahrscheinliche Ursache der Veränderlichkeit die auflösende Wirkung der Kupfervitriollösungen auf das Kupfer an, welche bekanntlich von Hrn. Gore¹⁾ beobachtet worden ist, aber das ist nur eine Vermuthung und Gray gibt in seiner Arbeit gar keinen experimentellen Beweis für seine Hypothese.

Diesen Beweis zu erbringen ist das Ziel, welches sich der Verfasser dieser Arbeit gesetzt hat. Zu diesem Zwecke wurde in dem physikalischen Institut der Universität Strassburg eine Reihe von Experimenten ausgeführt, aus welchen sich die Frage entscheiden liess, ob in der That die auflösende Wirkung der voltametrischen Lösungen die Ursache der beobachteten Veränderlichkeit sei oder nicht. Ferner, nachdem unter Verwendung reiner Substanzen die wohldefinierten Bedingungen gefunden waren, unter denen das wahre electrochemische Aequivalent des Kupfers bestimmt werden kann, suchte der Verfasser auch diesen Werth zu messen. Dazu wurde das Verhältniss des Aequivalents des Kupfers zu dem des Silbers bestimmt, welches letztere bekanntlich seit den genauen Messungen von F. und W. Kohlrausch²⁾ und Lord Rayleigh³⁾ mit grosser Sicherheit festgestellt ist

Bericht über die Experimente.

Es wurden bei diesen Versuchen stets zwei Voltameter angewendet, welche hintereinander in denselben Stromkreis eingeschaltet waren. Die beiden als Kathoden angewandten Platten sind aus gutem Handelskupferblech verfertigt und mit electrolytischem Kupfer überzogen. Dieselben sind an den Kanten leicht abgerundet. Der eingetauchte Theil der grösseren Platte hat ca. 58 qcm Oberfläche; jener der zweiten hat 14,5 qcm, d. i. ein Viertel der ersteren. Die Lösungen

1) Gore, Nature, Februar 1883.

2) F. u. W. Kohlrausch, Wied. Ann. 27. p. 1. 1886.

3) Lord Rayleigh, Phil. Trans. 1884. 2. p. 411.

sind mit reinem Kupfervitriol hergestellt. Auch die Anoden bestehen aus mit electrolytischem Kupfer überzogenen Kupferplatten. Man kann der Genauigkeit in der Bestimmung der Massen bis auf ein halbes Milligramm sicher sein. Die angewandten Kupfervitriollösungen haben eine Dichte von ca. 1,12; sie weisen bei der Behandlung mit dem zu diesem Zwecke geeigneten Reagens, d. h. mit Dimethyl-Orange, keine Spuren von freier Schwefelsäure auf.

Eine erste Reihe von Experimenten wurde unter den von Gray bezeichneten Umständen, d. h. unter Hinzufügung von ungefähr 1 Proc. concentrirter Schwefelsäure angestellt.

Bekanntlich hat der Zusatz dieser Säure den Zweck, der Bildung basischer Salze an der Oberfläche der erhaltenen Niederschläge vorzubeugen oder dieselben wenigstens zu vermindern. Unter diesen Umständen fand man immer einen beträchtlichen Unterschied zwischen den auf den Kathoden beider Voltameter abgesetzten Massen, und man fand stets auf der Kathode mit grösserer Oberfläche eine geringere Kupfermasse, wie es sein muss, weil den Untersuchungen von H. Gray gemäss der scheinbare Werth des electrochemischen Aequivalents des Kupfers mit der Dichtigkeit des Stromes abnimmt. Diese Experimente bestätigten zugleich die von Gray gegebene Erklärung, da in der That die auflösende Wirkung der Lösungen sich als alleinige Ursache der beobachteten Abweichung herausstellte. Ich habe das auf doppelte Weise bewiesen, erstens indem ich die Intensität der störenden lösenden Wirkung bestimmte und verificirte, ob, wenn man dieselbe berücksichtigt, die Gleichheit der Niederschläge zu erreichen war. Zweitens, indem ich die Umstände zu ermitteln suchte, unter welchen eine solche Wirkung nicht vorhanden ist, oder ausser acht gelassen werden kann, um die voltametrischen Versuche unter diesen Umständen zu wiederholen.

Wir beginnen mit dem ersten Beweise der Thatsache.

Erste Versuchsperiode.

Drei Daniellelemente waren während drei Stunden durch die beiden beschriebenen Voltameter geschlossen. Die Kupfervitriollösung enthielt 1 Proc. freier Schwefelsäure.

Masse des auf der grösseren Kathode abgesetzten

Kupfers 0,1903 g
auf der kleineren 0,1960 "

Nach dem Durchgang des Stromes liess man die beiden Kathoden für weitere drei Stunden in den Lösungen. Man fand folgende Ergebnisse:

Masse des von der grossen Kathode aufgelösten Kupfers 9,2 mg
von der kleineren 3,2 "

Nimmt man an, dass die unter diesen Umständen bestimmte lösende Wirkung die während des Durchgangs des Stromes thatsächlich ausgeübte sei, so hat man:

Masse des auf der grösseren Kathode abgesetzten

Kupfers 0,1995 g
auf der kleineren 0,1992 "

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung zwischen den auf diese Art corrigirten Niederschlägen eine sehr befriedigende.

Führen wir noch die Ergebnisse eines anderen mit einem stärkeren Strome und während eines kürzeren Zeitraumes (zwei Stunden) angestellten Versuches an. Temp. 10—11°.

Masse des auf der grossen Kathode abgesetzten

Kupfers 0,2968 g
auf der kleinen 0,3010 "

Bei Berücksichtigung der Verluste an Gewicht auf die vorher bezeichnete Art erhält man:

Gewichtsverlust der grossen Kathode . 5,0 mg

" " kleinen " . 1,4 "

Die Masse des thatsächlich vom Strome abgesetzten Kupfers ist folglich auf der grossen Kathode 0,3018 g
der kleinen " 0,3024 "

Die Uebereinstimmung hält sich, wie man sieht, in den Schranken der bei den Abwägungen möglichen Annäherung.

Zweite Versuchsperiode.

In dieser zweiten Periode wurde, wie gesagt, versucht, die Umstände zu ermitteln, unter welchen die in unseren Experimenten angewandten Lösungen reinen Kupfervitriols auf das auf den Kathoden abgesetzte Kupfer gar keine oder eine zu vernachlässigende Wirkung ausüben. Es wurden

viele Versuche angestellt, theils indem eine grosse Quantität von Kupferspähen längere Zeit hindurch in der Lösung gehalten wurde, theils indem man die Säure der Lösungen durch einen Zusatz von gut gewaschenem und getrocknetem Kupferhydrat zu neutralisiren suchte; man gelangte jedoch nicht auf sichere Art zum gewünschten Ergebnisse. Als man am Ende beobachtete, dass die Kathodenplatten in einer Lösung von reinem, zweimal umkrystallisirten Kupfersulfat stets eine Gewichtszunahme statt eines Verlustes aufwiesen (was vielleicht einer braunen Schicht, welche sich während des Aufenthaltes der Platte in den Lösungen bildete, zuzuschreiben ist), kam man auf den Gedanken, man könne durch eine in zweckmässigen Proportionen vorgenommene Vermischung der normalen mit der 1 Proc. freie Säure enthaltenden Lösung zum erwünschten Ergebnisse gelangen; und man gelangte dazu, indem man in eine beträchtliche Quantität der normalen Lösung (ca. 1 l) eine sehr geringe Quantität (ca. $\frac{1}{2}$ g) der 1 Proc. Schwefelsäure enthaltenden Lösung that. Diese Quantität Schwefelsäure war so gering, dass ihre Gegenwart nicht einmal mittelst Methylorange nachgewiesen werden konnte.

Nachdem auf diese Weise die anzuwendende Lösung ermittelt worden war, wurden die Experimente angefangen, welche den schon angestellten ähnlich eingerichtet wurden; nur wurde, um einen Maassstab der Vergleichung zu erhalten, dem äusseren Stromkreise ein Voltameter mit salpetersaurem Silber beigelegt.

Im Silbervoltameter enthielt die mit reinem Salz hergestellte Lösung 20 Proc. Salz; die Kathode besteht aus einem Platintiegel, dessen Höhe 26 mm und dessen Oberfläche im ganzen 24 qcm betrug. Die Anode besteht aus einem Stabe von reinem Silber, 4 mm dick. Die bezüglich der Behandlung des Niederschlages beobachteten Vorsichtsmaassregeln sind die von F. und W. Kohlrausch und Rayleigh beschriebenen. Das Waschen der Kupferplatten geschah blos mit destillirtem Wasser. Auch bei dieser Behandlung ist es nicht schwer, Flecke oder irisirende Stellen auf der Oberfläche des electrolytischen Kupfers zu vermeiden.

Die Temperatur der Umgebung wechselte während die-

ses Zeitraumes zwischen 12 und 15°. Wir werden zunächst die aus einigen Experimenten hervorgegangenen Werthe angeben, um später die endgültig erhaltenen anzuführen.

1. Experiment.

Dauer 1 Stunde; Temperatur 13,5°. Der Strom von fünf Daniellelementen wird eine Stunde lang durch zwei Kupfer- und ein Silbervoltmeter geleitet. Die Kupferkathoden haben 58 bez. 14 qcm Oberfläche. Die in den beiden Voltametern angewandte Lösung ist die bereits bezeichnete; sie hat eine Dichtigkeit = 1,11. Das abgesetzte Kupfer zeigt die gewohnte charakteristische rosige Farbe.

Die Ergebnisse sind folgende:

Masse des auf der grossen Kathode in einer Stunde

gesammelten Kupfers	0,3447 g
auf der kleinen	0,3449 „
Masse des Silbers	1,1740 „

Die durchschnittliche Stromstärke während des Experimentes betrug:

$$\frac{1,174}{3600 \times 0,001118} = 0,292 \text{ Amp.}$$

Die in den Niederschlägen wahrnehmbaren wie gewöhnlich ermittelten, von der Auflösung herrührenden Gewichtsveränderungen wurden geringer als 0,0₃5 gefunden, d. h. dieselben sind von derselben Ordnung, wie die Fehler der Abwägungen und können folglich vernachlässigt werden. Wenn man für die Kupfermasse einen Durchschnittswerth von 0,3448 g annimmt, erhält man als Verhältniss des Kupfers zum Silber = 0,3448/1,1740 = 0,2937, woraus das electricische Aequivalent des Kupfers abzuleiten ist:

$$= 0,001118 \times 0,2937 = 0,03284 \text{ g.}$$

Die Dichtigkeit des Stromes war:

$$\text{auf der grossen Platte } \frac{292}{58} = 5,$$

$$\text{auf der kleinen } \frac{292}{14} = 21 \frac{\text{Milliamp.}}{\text{qcm}}.$$

Die Ergebnisse eines anderen mit schwächerem Strome und während eines längeren Zeitraumes angestellten Experimentes waren:

Kupfer auf der grossen Kathode 0,3535 g
 auf der kleinen 0,3531 „
 Silber 1,2021 „

Durchschnittliche Stromstärke = 0,150 Amp. Mit dem Mittelwerth 0,3533 erhält man:

$$\frac{\text{Cu}}{\text{Ag}} = \frac{0,3533}{1,2021} = 0,2939,$$

und daraus als electrochemisches Aequivalent des Kupfers:

$$0,001118 \times 0,2939 = 0,0,3286.$$

Ein weiterer Versuch wurde angestellt mit einem Strome, dessen Intensität zwischen den beiden bereits angeführten lag. Hierbei war die Masse des Kupfers:

0,2904 g an der grossen Kathode,

0,2900 „ „ „ kleinen „ ,

0,9870 „ Masse des Silbers.

Durchschnittliche Stromstärke:

$$\frac{0,9870}{0,001118 \times 3600} = 0,245 \text{ Amp.}$$

Mit dem Mittelwerth des Kupferniederschlags erhält man:

$$\frac{\text{Cu}}{\text{Ag}} = \frac{0,2902}{0,9870} = 0,2940,$$

folglich: $(\text{Cu}) = 0,001118 \times 0,2940 = 0,0,3287.$

Die von der Lösung auf das electrolytische Kupfer ausgeübte Wirkung kann stets vernachlässigt werden.

Die anderen Experimente sind den vorhergehenden ähnlich und wir führen hier die Ergebnisse an:

Lau- fende Nr.	Versuchs- dauer in Stunden	Durch- schnittl. Strom- stärke	Masse des Kupfers			Masse des Silbers	Ver- hält- niss	Electr. Aequiv. des Kupfers
			Grosse Platte	Kleine Platte	Mittel			
	h	Amp.	g	g		g		
1	1,00	0,292	0,3447	0,3449	0,3448	1,1740	0,2937	0,0,3284
2	2,00	0,228	0,5396	0,5397	0,5397	1,8360	0,2936	3283
3	2,00	0,221	0,5228	0,5232	0,5230	1,7802	0,2938	3285
4	2,00	0,150	0,3535	0,3531	0,3533	1,2021	0,2939	3286
5	1,00	0,230	0,2717	0,2714	0,2716	0,9251	0,2936	3282
6	1,00	0,245	0,2904	0,2900	0,2902	0,9870	0,2940	3287
							0,2938	0,0,3284

Der durchschnittliche Werth des Verhältnisses Cu/Ag wäre folglich Cu/Ag=0,2938 und das electrochemische Aequivalent des Kupfers wäre Cu = 0,0,3284.

Nimmt man für die chemischen Aequivalente die in Landolt und Börnstein's Tabellen angegebenen Werthe, so erhält man:

$$\frac{\text{Cu}}{\text{Ag}} = \frac{31,59}{107,66} = 0,2934,$$

und folglich: $\text{Cu} = 0,001118 \times 0,2934 = 0,0,3281$.

Es ist zu bemerken, dass die Aequivalentgewichte Cu und Ag mit einer Unsicherheit von 0,25 bez. von 0,05 behaftet sind und folglich das Verhältniss Cu/Ag auf 0,8 Proc. unsicher ist. Also, wenn man die Zahl 0,001118 als bis auf eine halbe Einheit der letzten Decimalziffer genau annimmt, findet man, dass der in Vorstehendem angegebene Werth 0,0,3281 bis auf 0,8 Proc. seines Werthes unsicher ist. Die Uebereinstimmung mit dem aus unseren Experimenten abgeleiteten Werthe ist folglich eine befriedigende. Auf Grund der erhaltenen Resultate sind wir daher berechtigt, es für erwiesen zu halten, dass die durch das schwefelsaure Kupfer hervorgebrachte auflösende Wirkung die Ursache der Veränderlichkeit des electricischen Aequivalentes des Kupfers ist.

Wenn man diese auflösende Wirkung vermeidet, werden die in zwei Voltametern von sehr verschiedenen Dimensionen abgeschiedenen Kupfermassen beinahe gleich.

Diese Erklärung stützte sich freilich in der ersten Versuchsreihe noch auf eine Hypothese, welche man nicht streng beweisen konnte, auf die Annahme nämlich, dass die auflösende Wirkung beim einfachen Eintauchen in die Lösung ceteris paribus derjenigen gleich sei, welche man beim Durchgange des electricischen Stromes erhält; aber die Resultate der zweiten Serie, in welcher diese auflösende Wirkung vermieden wurde, heben jeden Zweifel an der Richtigkeit der gemachten Hypothese auf.

Indem ich diesen Bericht schliesse, fühle ich die Verpflichtung, Hrn. Prof. F. Kohlrausch gegenüber meine Dankbarkeit auszudrücken.

Physikal. Inst. Strassburg, Juni 1891.

IV. Ueber den Ausbreitungswiderstand electricischer Ströme, welche aus der ebenen Endfläche eines Kreiscylinders in einen weiten Raum strömen; von William Shrader.¹⁾

Bei der Ohmbestimmung ist es nöthig, den Ausbreitungswiderstand, welcher durch die Verbindung des mit Quecksilber gefüllten Rohres mit den Electrodengefässen hinzukommt, als Correction zu berücksichtigen. Eine obere und untere Grenze dieser Correction ist von Maxwell²⁾ und Lord Rayleigh³⁾ bei der Betrachtung des Widerstandes eines Leiters, welcher von der cylindrischen Gestalt abweicht, berechnet worden. Eine genaue Bestimmung des Ausbreitungswiderstandes muss vorläufig auf experimentellem Wege gesucht werden. Diese Aufgabe gab mir Hr. Prof. F. Kohlrausch.

Zunächst möchte ich an dieser Stelle Hrn. Prof. F. Kohlrausch und Hrn. Dr. Wiener für ihre freundliche Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

Geht der electriche Strom aus der ebenen Endfläche eines Kreiscylinders vom Halbmesser a in einen einseitig eben begrenzten Raum über, bezeichnet man mit k' das specifische Leitungsvermögen des Ausbreitungsraumes und ist k dasjenige des Cylinders, so ist der Ausbreitungswiderstand ebenso gross, als wenn man den Cylinder selbst um $n(k/k')a$ verlängern würde, wo n eine Constante ist. Ist der Ausbreitungsraum von derselben Substanz erfüllt, wie der Cylinder, so beträgt die äquivalente Verlängerung na .⁴⁾

Ist dieses der Fall, so ist der Ausbreitungswiderstand Δw der Widerstand eines Cylinders von der Länge na ,

1) Auszug aus der Dissertation, Strassburg 1891.

2) Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism. 1. § 308.

3) Lord Rayleigh, London Math. Soc. Proc. 7. p. 74. 1875–1876.

4) Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism. 1. § 308.

vom Querschnitte πa^2 und vom specifischen Leitungsvermögen k .

Woher folgende Formel:

$$\Delta w = \frac{\pi a}{k \pi a^2} = \frac{n}{k \pi a}.$$

Maxwell berechnete die Grenzen:

$$\frac{\pi}{4} < n < \frac{8}{3\pi} \quad \text{oder} \quad 0,785 < n < 0,849.$$

Lord Rayleigh¹⁾ hat bewiesen, dass die „Correction für das Ende eines cylindrischen Leiters“ kleiner ist als $0,8242a$ und zwar glaubt genannter Forscher, dass dieses Resultat der Wirklichkeit sehr nahe komme.

Meine Versuche liefern das experimentelle Ergebniss $n = 0,805$.

Experimentell ist dieser Factor n , soviel ich weiss, nur bei Gelegenheit der Ohmbestimmung, einerseits von Mascart, de Nerville und Benoit, andererseits von F. Kohlrausch bestimmt worden, nach Methoden, welche zu ihrem Zwecke genügend waren.

Mascart, de Nerville und Benoit²⁾ haben eine etwa meterlange Glasröhre von 1,171 mm Durchmesser mit Quecksilber gefüllt und mit einer in Bezug auf Dimensionen wenig von ihr verschiedenen Glasröhre verglichen. Die Röhre wurde in der Mitte auseinandergebrochen und die beiden Hälften in ein mit Ansatzröhren versehenes Glasgefäss gebracht. Die Theilung wurde successive fortgesetzt, jedesmal mit neuen Glasgefässen obiger Art verbunden und die Widerstandssumme mit genannter Röhre verglichen.

Es ergab sich hierbei Folgendes:

	Röhre I—II	Zunahme
Vor dem Zerbrechen . . .	+2,547	0,799
1 mal zerbrochen . . .	+3,346	0,777
2 " " . . .	+4,123	0,869
3 " " . . .	+4,992	0,846
4 " " . . .	+5,838	
		Mittel 0,823

Diese Zahl 0,823 ist eine abkürzende Bezeichnung für

1) Lord Rayleigh, London Math. Soc. Proc. 7. 74. 1875—1876.

2) Mascart, de Nerville et Benoit, Résumé d'expériences sur la détermination de l'Ohm etc. 1884. p. 66.

0,0,823 B.A.E., welche gleich dem doppelten Ausbreitungswiderstand für die Röhre I ist. Wird diese Zahl in die Formel $2\Delta w = 2n:k\pi a$ substituirt und Rücksicht darauf genommen, dass sie in B.A.-Einheiten ausgedrückt ist, so erhält man für n den Werth 0,794.

Bei meinem ersten Verfahren benutzte ich ebenfalls das Zerbrechen einer Capillarröhre unter Quecksilber, aber in einer Anordnung, welche für eine genaue Messung geeigneter ist als die obige.

F. Kohlrausch¹⁾ benutzte zwei Bechergläser mit Elektroden und seitlichen Ansatzröhren von einem Radius $a = 4,28$ mm. Auf diesen Ansatzröhren waren in senkrechter Lage quadratische Glasplatten von etwa 12 cm Seite aufgekittet und mit dem Rohrende eben geschliffen. Als Flüssigkeit wurde sehr verdünnte Schwefelsäure gebraucht, von der 1 cmm (bei der Beobachtungstemperatur) einen Widerstand $= 150$ S.-E. hatte.

Die Methode, welche hier in Anwendung gebracht wurde, ist dieselbe wie diejenige, welche ich bei dem Hartkautschukapparate (s. p. 227 u. ff.) gebrauchte. Der doppelte Ausbreitungswiderstand war $2\Delta w = 17,6$ S.-E. Diesen Werth in $2\Delta w = 2n:K\pi a$ eingesetzt, gibt $n = 0,789$.

Beschreibung der Methode.

Methode mittelst Quecksilber.

Betrachten wir die Formel $\Delta w = n/k\pi a$ (s. p. 223), so sehen wir, dass der Ausbreitungswiderstand sowohl der Grösse k als auch a umgekehrt proportional ist. Da zuerst Quecksilber in Anwendung gebracht wurde, musste darauf Bedacht genommen werden, durch einen kleinen Werth von a einen messbaren Widerstand zu erhalten. Zur Messung diente die Kohlrausch'sche Methode, „electrische Widerstände unabhängig von Zuleitungswiderständen zu vergleichen.“²⁾ Dieses

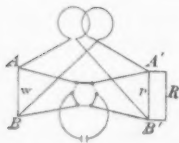


Fig. 1.

1) F. Kohlrausch, Abh. d. k. bayer. Acad. d. Wiss. 16. 3. p. 25. 1888. Wied. Ann. 35. p. 718. 1888.

2) F. Kohlrausch, Berl. Sitzungsber. vom 29. März 1883 und

Verfahren gestattet sehr kleine Widerstände bis auf Hunderttausendstel ihres Betrages, nämlich bis auf Zehnmillionstel der Siemens'schen Einheit zu vergleichen.

Die nothwendigen kleinen Abänderungen eines der zu vergleichenden Widerstände wurden dadurch gebildet, dass an den grösseren von beiden ein Stöpselrheostat R als Nebenschliessung angebracht wurde, welcher genau calibriert war. Man hat dann den Widerstand von r und R nebeneinander gleich $rR/(R+r)$. R ist gross gegen r .

Ist der gesuchte Widerstand $= w$ und bleibt die Galvanometernadel in Ruhe, wenn bei der einen Commutatorstellung R_1 , bei der anderen R_2 zugeschaltet ist, dann wird von Uebergangswiderständen unabhängig $w = \frac{1}{2}(r_1 + r_2)$, in welcher Formel:

$$r_1 = \frac{rR_1}{R_1 + r}, \text{ und } r_2 = \frac{rR_2}{R_2 + r}$$

ist. r muss also genähert im Verhältniss zu R bekannt sein.

Der zur Ausführung dieser Methode in Anwendung gebrachte Apparat hat folgende Construction. In einen aus Eisenblech construirten Kasten von geeigneter Form, dessen innere Seite mit einer Schellacklösung angestrichen war, bringt man folgenden Apparat (s. Fig. 2).

Aus gut getrocknetem Buchsbaumholz wurden zwei 3,5 cm breite, 30, resp. 11 cm lange Brettchen A und B , gut

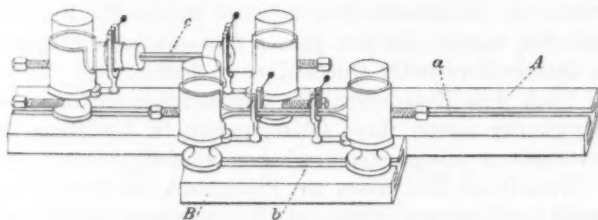


Fig. 2.

aneinander gefügt und die Rinnen a und b in der Mitte der Brettchen eingeschnitten.

Diese Rinnen tragen in der Längsrichtung bewegliche

Wied. Ann. 20. p. 76. 1883. Der von Strecker gewickelte Differentialmultiplikator hat 2 mal 760 S.-E. Widerstand, Wied. Ann. 25. p. 450. 1885.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLIV.

Schieber, auf welchen hohle Holzcyylinder befestigt sind. Der eine Holzcyylinder trägt zwei, der andere eine Holzschraube. Ferner befinden sich im Holzcyylinder des Brettchens *A* kleine, 40 mm hohe und 17 mm weite Glascyylinder mit seitlichen Ansatzröhren von 20 mm Länge und 12 mm Durchmesser, welche durch einfach durchbohrte Gummipfröpfe geschlossen werden können. Durch die Durchbohrung dieser Pfröpfe geht ein 50 mm langes Capillarrohr *c*, dessen innerer und äusserer Durchmesser ungefähr 0,5 mm resp. 5,5 mm beträgt.

In gleicher Weise tragen auch die Holzcyylinder des Brettchens *B* solche Cylinder; beide Glascyylinder sind aber hier durch eine, an sie angeblasene Capillarröhre von ungefähr 54 mm Länge und 0,5 mm innerem Durchmesser fest untereinander verbunden. Gabelförmige Anhängsel, sowie die Holzschrauben der Cylinder halten die Glascyylinder derartig fest, dass ein Aufsteigen im Quecksilberbade verhindert wird; jedoch gestatten die unteren Schrauben der Holzcyylinder eine Drehung der Glascyylinder um ihre verticale Axe, um das Zerbrechen der vor Beginn des Versuches in der Mitte angefeilten Capillarröhre *c* leicht bewerkstelligen zu können. Die beiden Holzbrettchen mit allen Apparaten, welche an ihnen befestigt sind, wurden in den Eisenblechkasten gebracht, an dessen Grunde die seitlichen Wände vorstehende Blechleisten tragen, unter welche die Brettchen geschoben wurden, um den ganzen Apparat beim Eingiessen des Quecksilbers unter Quecksilber zu halten.

Nach dem Zerbrechen der Capillarröhre *c* können die Holzcyylinder sammt ihren Glascyindern in der Rinne des Brettchens *A* auseinander geschoben werden.

Zwei Paare Electroden aus Platinblech von etwa 1,8 qcm wurden als Kathoden in einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ($(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2$) amalgamirt. Die Stärke des Stromes betrug 0,02 bis 0,05 ccm. Das sich hierbei ausscheidende Quecksilber haftet an der Electrode recht gut, sodass beim Abwaschen mit destillirtem Wasser kein Quecksilber abfällt.¹⁾

1) A. Classen, quant. chem. Analyse durch Electrolyse. p. 69. 1886.

Methode mittelst eines Electrolytes.

Die in Anwendung kommende Methode ist die von F. Kohlrausch, die electrische Leitfähigkeit von Electrolyten mit Wechselströmen zu bestimmen. Der Apparat ist wie gewöhnlich nach dem System der Wheatstone'schen Brücke zusammengesetzt.

Zum Zwecke der Erreichung einer grösseren Empfindlichkeit des ganzen Apparates schaltete ich am Brückendrahte symmetrisch zu beiden Seiten der Scala gleiche Widerstände ein und zwar so, dass die Empfindlichkeit ungefähr verzehnfacht wird.

Der Brückendraht ist in 1000 Theile getheilt; sein Widerstand betrug 13,09 S.-E. bei 21,3° C.; die zugeschalteten Widerstände betragen je 58,75 S.-E. bei 21,3° C. Also ist

$$\frac{x}{R} = \frac{58,75 + 0,01309 x}{58,75 + 0,01309 (1000 - x)},$$

wenn x die Ablesung am Brückendraht bedeutet.

Um den gesuchten Flüssigkeitswiderstand zu messen, wurde nach den Angaben des Hrn. Prof. F. Kohlrausch folgender Apparat angefertigt (Fig. 3 und 4 im verticalen und horizontalen Durchschnitt in ca. $\frac{1}{8}$ nat. Grösse).

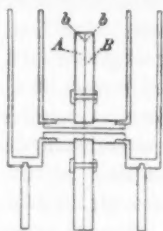


Fig. 3.

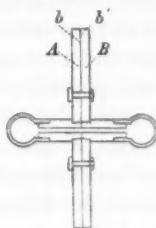


Fig. 4.

Aus Hartkautschuk wurden zwei quadratische Platten A und B angefertigt, deren Seiten 24,7 cm und deren Dicken 2,2 cm sind.

Diese beiden Platten wurden mit ihren abgedrehten Flächen fest aneinander gelegt und nun an vier Punkten mit einer senkrechten Durchbohrung von 7 mm Durchmesser versehen.

Hierauf wurden diese vier Durchbohrungen durch gut

passende, cylindrische Stäbe geschlossen, welche mit Stellstiften aus Neusilber und Muttern die Platten fest aneinander drücken lassen. Dann wurde mit einem Durchmesser von 1,9 cm eine fünfte centrale Durchbohrung gemacht und dieselbe mit einem Schraubengewinde versehen.

Nun verfertigte man ebenfalls aus Hartkautschuk zwei Paare cylindrischer Stäbe von 3 cm Durchmesser von einer Länge 5,5, resp. 4,2 cm. Das eine Ende von jedem dieser Stäbe erhielt das Schraubengewinde der centralen Durchbohrung der Platten und zwar von solcher Länge, dass die ebene Endfläche, wenn die Schraube angezogen war, noch eine Spur über die Ebene der Platte hervorragte.

An den beiden anderen Enden dieser Stäbe wurden ebenfalls Schraubengewinde eingeschnitten von einer Länge von 1,3 cm. Ist die Construction so weit vorgeschritten, so werden die Stäbe in die Platten eingeschraubt und central in der Weise durchbohrt, dass der Durchmesser der Durchbohrung der längeren Rohre ungefähr 8 mm, derjenige der kürzeren aber etwa 6 mm beträgt.¹⁾

Die Durchbohrung der Stäbe beim Aneinanderfügen stellt dann wirklich einen Cylinder dar.

An die Schraubengewinde der Enden genannter Stäbe werden nun zwei cylindrische Hartkautschukgefäße von 18 cm lichter Höhe und 4 cm innerer Weite angeschraubt, in deren Höhlung sich platinirte Platinelectroden von 36 qcm Fläche befinden. Jeder Cylinder trug in seiner Grundfläche einen Stab als Stütze, damit beim Auseinanderziehen der Platten die Hälften des Apparates nicht umfielen.

Den Guss des Hartgummi lieferte Hr. Neddermann, die feinere Arbeit wurde von Hrn. Bosch in Strassburg geleistet.

Der ganze Apparat wurde in einen Trog gestellt, welcher aus glasirtem Thon gefertigt war, eine Länge von 47 cm, eine Breite von 29 cm und eine Höhe von 26 cm besass.

1) Ein drittes Röhrenpaar mit Bohrungen von 4 mm Durchmesser konnte leider nicht verwendet werden, weil die Widerstandsbestimmungen daran scheiterten, dass das Telephon kein brauchbar scharfes Tonminimum gab.

Versuche und Resultate.

A. Mittelst Quecksilber.

Betrachtet man die Formel $\Delta w = n/k\pi a$, so sieht man, dass, um die Constante n zu erhalten, ausser Δw man auch k und a zu messen hat. Da mit reinem Quecksilber gearbeitet wurde, so ergab sich k sofort. Der Radius a wurde durch Wägung und mit einem Ocularmikrometer bestimmt.

1. Durch Wägung. Eine $5\frac{1}{2}$ mm dicke, gut cylindrische Capillarröhre von 500 mm Länge und einem inneren Durchmesser von etwa 0,5 mm wurde in 50 mm lange Stücke geschnitten. Von jedem dieser Stücke wurde der Durchmesser bestimmt dadurch, dass man einen Quecksilberfaden in die Höhlung brachte und seine Masse m und Länge l , letztere mittelst eines Comparators maass. Der Radius der Röhre ist dann:

$$\sqrt{\frac{m}{\pi l s}},$$

wo $s = 13,596(1 - 0,0,181 t)$ ist.

Die Längenmessungen wurden sechsmal wiederholt, der Faden jedesmal verschoben und so das Kaliber der Röhre geprüft; die grösste Abweichung vom arithmetischen Mittel betrug $-0,07$ mm. Die Capillarcorrection, welche zu dem Gewichte des Quecksilberfadens hinzu addirt werden musste, ist gleich dem doppelten Gewichte des Quecksilbers, welches den Raum zwischen der Oberfläche des Meniscus und deren mittlerer Berührungsebene ausfüllen würde. Die Höhe des Meniscus wurde $= 0,08$ mm gefunden. Hieraus und aus dem Halbmesser des Rohres $a = 0,26$ berechnet sich das Volumen der genannten Räume:

$v = \frac{1}{2}\pi h(a^2 - \frac{1}{3}h^2) = \pi \cdot 0,04(0,0676 - 0,0021) = 0,0082$ mm,
also beträgt die Capillarcorrection

$$+ 2 \cdot 0,0082 \cdot 13,6 = + 0,22 \text{ mg Quecksilber.}$$

Diese Correction ist in nachfolgender Tabelle bereits berücksichtigt.

Tabelle I.

Röhre Nr.	Masse des Hg-Fadens	Länge des Hg-Fadens	Tempera- tur	Radius	Mittel
	mg	mm		mm	mm
I.	41,28	14,37	18,6°	0,2598	0,2601
	60,41	20,93	18,0	0,2604	
II.	44,58	15,39	18,0	0,2608	0,2611
	53,24	18,31	18,5	0,2613	
III.	47,96	16,67	18,7	0,2600	0,2603
	53,37	18,46	18,4	0,2606	
IV.	35,91	12,17	18,6	0,2633	0,2630
	58,69	19,98	18,9	0,2627	
V.	49,25	16,90	19,0	0,2617	0,2614
	45,31	15,63	19,0	0,2610	
VI.	55,98	19,40	18,6	0,2604	0,2602
	42,41	14,74	19,0	0,2600	
VII.	39,17	13,64	18,9	0,2597	0,2608
	49,17	16,86	19,1	0,2618	
VIII.	57,10	19,98	18,6	0,2591	0,2581
	38,27	13,61	18,8	0,2570	

2. Mittelst Ocularmikrometers. Die Capillarröhren waren in der Mitte angefeilt und während des Versuches auseinander gebrochen worden.

Die Trommel des Mikrometers war in sechzig gleiche Theile getheilt. Ein solcher Scalentheil genau gemessen und zwar durch Vergleichung mit einer in $\frac{1}{20}$ mm getheilten Scala, entsprach einer Verschiebung des Fadens um 0,01220 mm.

Die Capillarröhren wurden bei diesen Messungen so mit dem Mikrometer verbunden, dass eine Verschiebung der Röhren gegen das Mikrometer ausgeschlossen war.

Das Mikrometer war mit zwei Fäden *a* und *b* versehen. Zuerst wurde auf *a* eingestellt und abgelesen; hierauf wurde auf Faden *b* eingestellt und ebenfalls abgelesen. Aus den beiden Differenzen der tangentialen Stellungen wurde das arithmetische Mittel genommen. Aus sechs Durchmessern nahm man das arithmetische Mittel und multiplicirte dasselbe mit dem Scalenwerthe. Bei allen diesen Messungen wurde darauf Bedacht genommen, dass man nicht die Kreisperipherie mit der Peripherie des Schattens verwechselte. Als Merkmal dafür mag die Thatsache dienen, dass das Schattenbild, wenn der Faden herantritt, seine Kreisgestalt verliert, während der Faden die wirkliche Kreisfläche in einem Punkte berührt. Der grösste Ablesungsfehler betrug 3,7 Scalentheile.

Tabelle II.

Röhre Nr.	Mikrometerablesung		Mittel	Radius	Radius durch Wägung	Haupt- mittel
	eine Halfte	andere Halfte				
	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	mm	mm	mm
I.	423,9	423,3	423,6	0,2584	0,2601	0,2593
II.	424,6	425,4	425,0	0,2593	0,2611	0,2602
III.	425,3	424,4	424,9	0,2592	0,2603	0,2598
IV.	430,0	428,4	429,2	0,2618	0,2630	0,2624
V.	423,6	427,2	425,4	0,2595	0,2614	0,2605
VI.	427,0	427,4	427,2	0,2606	0,2602	0,2604
VII.	428,6	427,6	428,1	0,2611	0,2608	0,2610
VIII.	425,0	424,4	424,7	0,2591	0,2581	0,2586

Widerstandsmessungen. — Nachdem der auf p. 225 u. ff. beschriebene Apparat am Grunde des Eisenblechkastens befestigt ist, füllt man das ganze mit reinem Quecksilber, sodass die Quecksilberhöhe überall gleich ist.

Der Widerstand in dem Glasgefäß der Rinne *b*, welcher als Vergleichswiderstand diente, wurde durch Vergleichung mit 0,2 S.-E. an einem calibrierten Rheostaten bestimmt. Die Widerstände wurden in denselben constanten Stromkreis hintereinander geschaltet und durch Abzweigung mit einem Galvanometer von sehr grossem Widerstande verbunden.

Vor dem Auseinanderbrechen der Capillarröhre wurde eine Messung des Widerstandes in der Capillarröhre *c* vorgenommen (vgl. p. 225). Nun werden, sobald die vorher angefeilte Capillarröhre zerbrochen ist, die cylindrischen Glasgefässe auseinandergezogen. Dabei wächst der Widerstand zunächst. Von etwa 1 cm Abstand an konnten die beiden Glasgefässe beliebig auseinander gezogen werden, ohne dass sich der Ausbreitungswiderstand merklich veränderte; auch zeigte es sich, dass eine Drehung der Glasgefässe um ihre verticale Axe keine Veränderung des Widerstandes herbeiführte, so lange die Drehung nicht grösser ist als etwa 45°.

Der Strom hat hier zweimal den Ausbreitungswiderstand Δw zu überwinden. Der ganze Widerstand sei $= w'$, dann ist $w' - w = 2 \Delta w$. Zum Zwecke der Wiederholung dieser Messung musste natürlich der Apparat wieder aus dem mit Quecksilber gefüllten Eisenblechkasten derartig herausgenommen werden, dass eine Berührung des Quecksilbers mit den

Händen unterbleibt. Es wird hierauf eine neue Capillarröhre eingesetzt u. s. w.

Resultate. — Erste Gruppe; Versuch I bis VI: Der mittelst Abzweigung gemessene Vergleichswiderstand r betrug 0,2550 S.-E. bei $21,1^{\circ}$, als Mittel von zehn Bestimmungen. Die grösste Abweichung vom Mittel = 0,001 S.-E. würde in der Constanten n einen Fehler von 1 Proc. verursachen. Zweite Gruppe; Versuch VII und VIII. Der Apparat und das Quecksilber wurden gereinigt; es wurden neue und frisch amalgamirte Platinelectroden eingefügt, deren Flächen etwas grösser waren als diejenigen der früher gebrauchten. Der Vergleichswiderstand betrug $r = 0,2500$ S.-E. bei $19,3^{\circ}$. Dieser kleinere Widerstand erklärt sich aus der Anwendung der grösseren Electroden.

Wiederholte Widerstandsbestimmungen vor und nach dem Auseinanderbrechen der Capillarröhre stimmten bis auf einen Unterschied in der sechsten Decimalstelle überein.

Der electriche Strom wurde von einem Smee-Element mit schwacher Säure geliefert. Die Wärmeentwicklung des Stromes war also sehr gering.

Die Versuche II und III wurden zur Bestimmung des Werthes der Constanten n nicht benutzt, weil beim Auseinanderbrechen der Capillarröhren unter Quecksilber die beiden Capillarröhrenhälften von dem Quecksilber an die Niveauroberfläche gedrückt wurden. Dagegen gelang das Auseinanderbrechen der Röhren unter Quecksilber in den übrigen Versuchen in befriedigender Weise.

Wie sich nach Beendigung der Versuche herausstellte, waren bei den Versuchen I, V, VI und VIII die Bruchflächen gut eben geworden, bei den Versuchen IV und VII dagegen nicht so gut.

Die Wanddicke der Capillarröhren betrug 2,5 mm. Um nun zu prüfen, ob die Glasröhre eine hinreichende Dicke besitze, um das Zurückbiegen der Stromlinien nicht merklich werden zu lassen, wurden zwei quadratische Glasscheiben derartig eingefügt, dass in ihre centralen Durchbohrungen die Capillarröhrenhälften genau einpassten. Die Versuche lieferten dasselbe Resultat wie ohne Platte.

Das arithmetische Mittel für n aus I, V, VI und VIII

ist 0,801 (s. Tab. IV.), dasjenige aus IV und VII ist 0,817. Mit Rücksicht auf die erwähnten ungünstigen Verhältnisse bei IV und VII gebe ich letzterem Werth nur $\frac{1}{4}$ des Gewichtes des ersten und erhalte dann als Mittel $n = 0,804$.

Zusammenstellung aller bei den Quecksilberversuchen erhaltenen Grössen.

Tabelle III. (Temp. s. Tab. IV.)

1889	Röhren	Commutatorstellung	r	Vor dem Zerbrehen		Nach dem Zerbrehen	
				Rheostat R	Mittel w	Rheostat R	Mittel w'
				$\frac{r \cdot R}{R + r}$		$\frac{r \cdot R}{R + r}$	
			S.-E.				S.-E.
Mai 27	I	A	0,2550	8,2 0,247 309	0,247 258	11,22 0,249 333	0,249 268
		B		8,09 0,247 207		10,96 0,249 202	
" 31	II	A		6,96 0,245 987	0,245 968	9,0 0,247 974	0,247 936
		B		6,93 0,245 949		8,9 0,247 897	
" 31	III	A	0,2550	25,73 0,252 497	0,252 442	114,4 0,254 432	0,254 393
		B		24,63 0,252 387		100,4 0,254 354	
Juni 1	IV	A		5,44 0,243 582	0,243 542	6,67 0,245 610	0,245 562
		B		5,40 0,243 501		6,60 0,245 514	
" 1	V	A	0,2550	7,20 0,246 277	0,246 218	9,38 0,248 251	0,248 201
		B		7,10 0,246 159		9,24 0,248 151	
" 1	VI	A		17,31 0,251 298	0,251 244	37,74 0,253 288	0,253 241
		B		16,81 0,251 189		35,75 0,253 194	
Juli 24	VII	A	0,2500	7,45 0,241 883	0,241 914	10,02 0,243 914	0,243 938
		B		7,51 0,241 945		10,10 0,243 961	
" 25	VIII	A		11,20 0,244 541	0,244 565	17,75 0,246 547	0,246 570
		B		11,30 0,244 588		18,10 0,246 594	

Tabelle IV.

Röhren	w'	w	$w' - w$ $= 2 \Delta w$	Radius a	Temp. Hg	Leitungs- vermögen k	Constante $n = \pi a \Delta w k$
				mm			
I	0,249 268	0,247 258	0,002 010	0,2593	19,8°C.	982	0,804
II	0,247 936	0,245 968	0,001 968	0,2602	19,1	983	0,791 ¹⁾
III	0,254 393	0,252 442	0,001 951	0,2598	21,1	981	0,781 ¹⁾
IV	0,245 562	0,243 542	0,002 020	0,2624	20,0	982	(0,818) ¹⁾
V	0,248 201	0,246 218	0,001 983	0,2605	21,1	981	0,796
VI	0,253 241	0,251 244	0,001 997	0,2604	21,8	980	0,801
VII	0,243 938	0,241 914	0,002 024	0,2610	18,7	983	(0,816) ¹⁾
VIII	0,246 571	0,244 565	0,002 006	0,2586	19,0	983	0,801

1) S. p. 232.

2) $1/k$ ist als der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 mm Länge und 1 qmm Querschnitt in Siemens'schen Einheiten einzusetzen. Also ist für $0^\circ k = 1000$ und für $t^\circ k = 1000 - 0,90 t$.

Aus I, V, VI, VIII Mittel	= 0,801	Gewicht	4
" IV, VII	" = 0,817	"	1
Mittel n	= 0,804		

als Werth der Constanten aus den Quecksilberversuchen.

B. Mittelst eines Electrolytes.

Durchmesser. — Die Messungen der Radien der Hartkautschukröhren wurden hier mittelst des Helmholtz'schen Ophthalmometers¹⁾ vorgenommen. Dasselbe wurde genau calibriert und zwar so, dass keine Genauigkeit bei einer Ablesung bis auf 0,01 mm festgestellt wurde.

Man benutzt hierbei die Formel:

$$x = 2h \frac{\sin(\alpha - \beta)}{\cos \beta},$$

in welcher Formel h die Dicke der Platte des Instrumentes, α der Einfalls- und β der Brechungswinkel und x die Grösse des zu messenden Gegenstandes ist. Man muss also die Constanten und $i = \sin \alpha / \sin \beta$ kennen. Es wurde daher der Winkel α gemessen, um welchen man drehen musste, um jeden Theilstrich eines genauen, in Millimeter getheilten Maassstabes auf den nächsten, den je zweiten u. s. w. einzustellen.

Auf diese Weise erhält man eine Gruppe von Werthen für i und h , aus welchen die Constanten i und h nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden. Es ergaben sich hierbei folgende Werthe: $h = 4,3888$ mm und $i = 1,6332$.²⁾

Die Röhren müssen vor den Messungen so aufgestellt werden, dass ihre Axe mit der Axe des am Instrumente befindlichen Fernrohrs sich deckt, wobei die Entfernung des Instrumentes von den Röhren keine Rolle spielt. Die Ablesungen wurden an beiden Kreisen des Instrumentes, ausserdem aber nach der anderen Richtung vorgenommen, sodass

1) H. v. Helmholtz, Physiol. Optik. p. 8.

2) Im Nachfolgenden sind die an dem Maassstabe beobachteten Werthe mit den aus der Formel mit den Constanten 4,3888 und 1,6332 berechneten zusammengestellt.

Ablesung	0	16,2	30,7	42,7	52,6	61,1	69,0°.
Beobachtet	0,000	1,000	2,000	3,002	4,002	5,002	6,002 mm.
Berechnet	0,000	0,988	1,997	3,008	4,005	4,991	6,008 mm.

zweimalige tangentielle Einstellung erforderlich war. Aus diesen zwei Einstellungen wurde das arithmetische Mittel genommen.

Man mass acht, bez. zwölf Durchmesser. Da das Ophthalmometer so eingerichtet ist, dass man mit ihm nur Durchmesser von höchstens 7,5 mm messen kann, so wurde die etwa 8 mm weite Hartkautschukröhre I mittelst eines Coconfadens in zwei Theile getheilt.

In folgender Tabelle stehen unter Röhre I in der ersten und dritten Columne die abgelesenen Grade der beiden Theile, in der zweiten und vierten die den Graden entsprechenden Millimeter und in der fünften die Summe der Millimeter.

Tabelle V.

Röhre II.		Röhre I.	
Ablesung	Ablesung	mm	mm
69,0°	68,9°	53,1° 4,060	57,5° 4,559 8,619
69,2	68,9	57,0 4,501	51,8 3,919 8,420
68,7	68,9	52,8 4,027	56,2 4,408 8,435
68,9	68,9	49,5 3,676	59,3 4,772 8,448
69,2	68,9	55,8 4,362	53,4 4,092 8,455
69,2	68,4	48,7 3,593	60,2 4,881 8,474
69,1	68,7	48,9 3,614	59,8 4,833 8,447
69,3	68,9	52,9 4,088	56,1 4,397 8,485
69,08	68,81	43,6 3,092	64,2 5,379 8,471
		47,0 3,422	61,7 5,065 8,487
Mittel 68,94°;		58,9 4,845	49,2 3,645 8,490
2a = 5,995 mm.		55,7 4,351	54,0 4,159 8,518
			2a = 8,474

Widerstandsmessungen. Der Apparat wurde in den grossen Trog gebracht, welcher mit einer 3,6procentigen wässerigen Lösung von KHSO_4 gefüllt war. KHSO_4 wurde deshalb gewählt, weil dasselbe einen sehr kleinen Temperaturcoefficienten besitzt.¹⁾ Der Trog wurde mit dieser Flüssigkeit so gefüllt, dass nur noch 5 mm von den Hartkautschukplatten aus der Flüssigkeit herausragten. Der ganze Apparat wurde mittelst Wasser vor jeder Versuchsreihe sorgfältig gereinigt, auch wiederholt mit KHSO_4 vorgespült.

Vor einer Messung wurde die Flüssigkeit sorgfältig umgerührt und sie war immer, so weit es möglich war, zugedeckt.

Die Messungen, welche in analoger Weise wie bei den

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 150. 1879.

Quecksilberversuchen verlaufen, wurden hier in der Weise vorgenommen, dass die Hälften des Apparates zuerst auf etwa 28 cm voneinander entfernt sind, dann aber fest aneinander geschraubt werden. Um rasch zu verfahren, war es nöthig, die Flüssigkeit mit den Händen zu berühren.

Der Widerstand bei entfernten Hälften sei w' und bei aneinander gedrückten Hälften w ; dann ist auch hier $2\Delta w = w' - w$.

Die Röhrenhälften mit grösserem Durchmesser konnten von ihrem grössten Abstände bis auf eine Entfernung von etwa 18 cm und diejenige mit kleinerem Durchmesser bis auf 24 cm einander genähert werden, ohne dass sich der Widerstand hierbei merklich änderte; ebenso blieb derselbe unverändert bei seitlichen Drehungen bis zu etwa 45° .

Resultate.

Auch diese Versuche bieten bei ihrer Ausführung grosse Schwierigkeiten und es bedurfte einer förmlichen Einschulung in der Handhabung des Apparates, bis diejenige Uebung erlangt war, welche erforderlich ist, um die beiden Hälften des Apparates rasch genug aneinander zu schrauben und wieder die Vereinigung aufzuheben und die Hälften in passende Entfernung zu bringen.

Die Schnelligkeit der Ausführung war in Bezug auf die Temperaturverhältnisse nothwendig. Das Thermometer wurde dem Apparate so viel als möglich genähert. Der grösste Ablesungsfehler war $\pm 0,01^\circ$.

Die Rheostatenwiderstände sind für ihre bezüglichen Temperaturen corrigirt. Der grösste Ablesungsfehler an der Brückenwalze betrug 0,2 Scalentheile, entsprechend einem Fehler von $\pm 0,05$ S.-E. im Widerstande.

Die Widerstände w' in den Tabellen auf p. 237 und 238 wurden auf die Temperatur von w reducirt. Der Temperaturcoefficient der Flüssigkeit wurde, weil die Versuche geraume Zeit in Anspruch nahmen, zeitweise neu bestimmt und stellte sich als constant heraus.

Bei den letzten Versuchen war es nöthig, neue Flüssigkeitsmengen zuzusetzen. Die neu hinzugesetzte Flüssigkeit war etwas verdünnter als die zuerst gebrauchte.

Der Temperaturcoefficient $1/k_{18} \cdot dk/dt$ betrug 0,00736 für $22,2^\circ$ und 0,00993 für $16,9^\circ$. Die zwischenliegenden Werthe interpolirt man hinreichend genau linear.

Die Widerstandscapacitäten ($Hg\ 0^\circ$) der Röhren waren $\gamma_I = 0,002153$, bez. $\gamma_{II} = 0,03145$. γ_I und γ_{II} werden benutzt, um das jedesmalige Leitungsvermögen k in der Formel $\Delta w = \pi a k n$ zu berechnen, nämlich $k = \gamma_I/w_I$ und $k = \gamma_{II}/w_{II}$.

Dass die Werthe der Constante n in der Hartgummiröhre mit 6,037 mm Durchmesser kleiner sind als diejenigen bei der Röhre mit 8,492 mm Durchmesser, hat wahrscheinlich seinen Grund darin, dass die beiden Hälften mit kleinerem Durchmesser bei ihrem Zusammenfügen nicht ein so vollkommenes Ganzes bilden, wie die beiden Hälften der Röhre mit grösserem Durchmesser. Von dem guten Schluss der letzteren habe ich mich zur Genüge überzeugt.

Tabelle VI.

Hartkautschukröhre I. Radius $a = 4,237$ mm.

1890	Temp.	w'	w	$w' - w$ $= 2\Delta w$	$k \cdot 10^8$	$n =$ $\pi a k \Delta w$	n Mittel
Aug. 12	20,90°	S.-E. 393,21	S.-E. 372,20	S.-E. 21,01	5784	0,809	0,811
	20,90	393,19	372,06	21,13	5786	0,814	
	20,94	393,03	371,96	21,07	5788	0,812	
	20,97	393,00	371,91	21,09	5789	0,813	
	21,00	392,83	371,84	20,99	5790	0,809	
" 13	21,30	392,02	371,13	20,89	5801	0,807	0,810
	21,38	391,77	370,83	20,94	5806	0,809	
	21,42	391,71	370,67	21,04	5808	0,813	
" 15	19,95	399,51	378,20	21,31	5692	0,807	0,809
	19,97	399,33	377,89	21,44	5697	0,813	
	20,03	399,15	377,85	21,30	5698	0,808	

Mittel: $n = 0,810$.

Tabelle VII.

Hartkautschukröhre II. Radius $a = 2,998$ mm.

1890	Temp.	w'	w	$w' - w$ $= 2\Delta w$	$k \cdot 10^8$	$n =$ $\pi a k \Delta w$	n Mittel
Aug. 12	20,94°	S.-E. 572,59	S.-E. 543,09	S.-E. 29,50	5791	0,804	0,797
	20,98	572,34	543,15	29,19	5790	0,796	
	21,04	572,13	543,04	29,09	5791	0,793	
	21,10	571,93	542,75	29,18	5794	0,796	

1890	Temp.	w'	w	$w' - w$ $= 2 \Delta w$	$k \cdot 10^6$	$n =$ $\pi a k \Delta w$	n Mittel
Aug. 13	20,97	S.-E. 572,94	S.-E. 543,66	S.-E. 29,28	5784	0,798	} 0,795
	21,02	572,73	543,61	29,12	5785	0,793	
	21,08	572,38	543,26	29,12	5789	0,794	
	21,13	572,27	543,16	29,11	5790	0,794	
	21,17	572,18	542,96	29,22	5792	0,797	

Mittel: $n = 0,796$.

Röhre I: Mittel: 0,810 Gewicht 1.

" II: $n = 0,796$ " $\frac{1}{2}$.Das Hauptmittel ist $n = 0,805$ als Werth der Constante n aus den Versuchen mit KHSO_4 .Die Versuche mit Quecksilber hatten zufällig fast genau denselben Werth gegeben, nämlich $n = 0,804$.

Also ist der Ausbreitungswiderstand aus einer kreis-cylindrischen Röhre vom Radius a äquivalent gefunden worden einer Verlängerung der Röhre um $0,805 a$.

Die etwaige Correction zu berechnen, welche mein Resultat wegen des Umstandes erfordert, dass der wirkliche Ausbreitungsraum nicht unendlich gross war, ist mir nicht gelungen. In den genau mitgetheilten Verhältnissen der Versuche würde das Material hierfür zu finden sein.

Physik. Inst. der Univ. Strassburg i. E., Mai 1891.

V. Ueber den Angriff von Glas durch Wasser
und eine electricische Methode zur Bestimmung
desselben; von Emanuel Pfeiffer.

(Hierzu Taf. III Fig. 1.)

§ 1. Einleitende Bemerkungen.

Einer der Hauptgesichtspunkte, von welchen aus die Brauchbarkeit einer Glassubstanz zu einem bestimmten Zwecke zu beurtheilen ist, liegt in der Frage nach dem Verhalten derselben gegenüber der Einwirkung verschiedener chemischer Reagentien. Von den hierbei ins Auge zu fassenden Substanzen ist hier wohl eine der wichtigsten das Wasser, was schon aus dem Umstande hervorgeht, dass dessen Einwirkung auf das Glas der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und Abhandlungen gewesen ist. Für bestimmte Glassorten fällt geradezu die allgemeine Frage nach dem Einfluss chemischer Reagentien überhaupt mit der specielleren nach der Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung des Wassers zusammen. So wird beispielsweise in einem mir bekannten Falle das zu optischen Instrumenten zu verwendende Glas auf seine chemische Festigkeit einfach dadurch geprüft, dass man eine vorgeschriebene Menge der zu prüfenden Substanz in fein pulverisirtem Zustand mit einer gewissen Wassermenge mischt, das Ganze auf eine bestimmte Temperatur bringt und nachsieht, ob sich nach einer bestimmten Zeit alkalische Reaction nachweisen lässt. Glas, bei dem dies nicht möglich ist, wird als brauchbar betrachtet.

Dieser rohe qualitative Versuch lässt deutlich das Bedürfniss hervortreten, die Gläser nicht bloß in taugliche und untaugliche zu trennen, sondern die Löslichkeit derselben in Wasser durch *genaue Messmethoden quantitativ* festzustellen, und auf diese Weise die Güte der Gläser für den vorliegenden Zweck durch numerische Angaben zu präcisiren. Entsprechend der hohen Bedeutung, welche eine solche ziffermässige Einordnung der verschiedenen Glassubstanzen in

eine Reihe für wissenschaftliche und praktische Bedürfnisse besitzt, liegen zahlreiche mehr oder weniger gelungene Versuche vor, dem Gegenstande näher zu treten. Es ist nicht meine Absicht, eine erschöpfende historische Uebersicht der vorhandenen Arbeiten zu geben, da meine Betrachtungsweise, wie sie im Folgenden auseinander zu setzen ist, gänzlich von den bisherigen verschieden ist. Nur auf einige, für meine Zwecke wichtige Arbeiten werde ich gelegentlich zu sprechen kommen.

Die zwei bisher zur Ermittlung der Löslichkeit des Glases benutzten Methoden bieten sich von selbst dar: entweder bestimmt man den Substanzverlust des Glases bei der Wassereinwirkung durch Wägung, oder man verschafft sich die ins Wasser übergegangenen Bestandtheile durch chemische Analyse der entstandenen wässerigen Lösung. Beide Methoden sind auch des öfteren zur Verwendung gekommen. Zur Würdigung beider Methoden sind folgende Umstände ins Auge zu fassen.

Zunächst ist die Löslichkeit des Glases, namentlich in seinen besseren Vertretern, eine sehr schwache. Sie nimmt mit abnehmender Temperatur — wie aus meinen später zu besprechenden Ergebnissen hervorgeht — ungemein rasch ab. Doch konnte ich mit Hülfe meiner Methode selbst noch bei 0° eine allerdings äusserst minimale Auflösung constatiren. Um von der Grössenordnung der in Frage kommenden Glasmengen vorerst eine Vorstellung zu geben, greife ich aus meinen späteren Resultaten eine Zahl heraus. Bei der von mir untersuchten Glassorte gibt bei 20° 1 qcm Glasoberfläche in der Stunde 1—2 Milliontel Milligramm Substanz ab. Die Kleinheit dieser Grössen lässt es erklärlich erscheinen, dass man sich bisher bei tieferen Temperaturen meist mit blossen Schätzungen zufrieden gab, während man bei genaueren Messungen sich eine recht hohe Temperatur — meist 100° — herausuchte. Auch dann war man noch gezwungen, um wenigstens zu einigermaassen grösseren Substanzmengen zu gelangen, für recht grosse Glasflächen zu sorgen, deren Grösse natürlich die gelösten Substanzen proportional sind. Vielfach benutzte man deswegen das Glas als mehr oder minder feines Pulver; allein

es handelt sich nicht blos um Herstellung grosser Glasflächen, sondern auch um deren Messung; denn ohne die Kenntniss der wirksamen Fläche haben die Resultate eine sehr relative Bedeutung.

In einer neueren umfangreichen Arbeit, welche wichtige Aufschlüsse über die Art der Einwirkung von Wasser auf die verschiedenen Glassorten ergibt, haben sich Mylius und Förster¹⁾ dadurch eine Vorstellung von der Glasfläche zu verschaffen gesucht, dass sie das Glas zerkleinerten und durch Siebe auf ein gewisses Korn brachten. Gleichen Raumtheilen solcher Körner entsprechen ungefähr gleiche Oberflächen. Von der so wichtigen absoluten Grösse der Oberflächen machten sie sich einen angenäherten Begriff durch jedesmaliges Abzählen der Tausende von Körnern. Aber selbst durch diese äusserst mühevollen Arbeit bekamen sie unter der Annahme, dass die Fragmente Kugeln seien, nur einen unteren Grenzwert für die Oberfläche, welche in Wahrheit jedenfalls beträchtlich grösser war. Sie bemerken auch selbst, dass die Unsicherheit in der Bestimmung der Oberfläche eine Hauptfehlerquelle ihrer Bestimmungen war.

Es liegt aber ein nach meinem Dafürhalten viel ernsteres Bedenken gegen derartige Bestimmungen vor. Es ist offenbar ein grosser Unterschied, ob man eine polirte Spiegelscheibe und Glaslinse im ganzen, oder in kleine Stücke zerstoßen dem Angriff des Wassers aussetzt. Die Cohäsionsverhältnisse und die Oberflächenbeschaffenheit sind in beiden Fällen jedenfalls sehr verschieden und demnach auch die Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung des Wassers. Man misst also etwas anderes, als das, worauf es thatsächlich ankommt.

Selbstverständlich liegen nicht minder grosse Schwierigkeiten bei beiden Methoden in der quantitativen Ermittlung der gelösten Substanz wegen ihrer Kleinheit. Bei der Wägung können zufällige, wenn auch ganz geringe Substanzenverluste aus fremden Ursachen die Resultate gänzlich fälschen. Auch die chemische Analyse bietet aus demselben Grunde

1) Mylius u. Förster, Ber. d. deutschen chem. Ges. 22. p. 1092. 1889.

bedeutende Schwierigkeiten dar, so schwanken bei Mylius und Förster die angegebenen Werthe bis zu 30 Proc. Für die härteren Gläser ist nach ihrer eigenen Angabe die eingeschlagene Methode wegen ihrer Unempfindlichkeit nicht mehr brauchbar.

§ 2. Darlegung der Messmethode.

Es handelt sich nach den obigen Erörterungen darum, eine Methode von solcher Empfindlichkeit zu finden, dass man auch mit kleineren Oberflächen auskommen kann, woraus sich ergibt, das Glas in der Gestalt zu verwenden, in der es praktisch benutzt wird und nicht in pulverisirtem oder wenigstens stark zerkleinertem Zustand. Weiter ist es wünschenswerth, das Glas nicht blos bei hoher Temperatur zu untersuchen, sondern bei derjenigen, der es thatsächlich bei seiner Benutzung ausgesetzt ist; dies ist meistens die natürliche Lufttemperatur.

Nun ist seit den Arbeiten von F. Kohlrausch über die electricische Leitungsfähigkeit der Electrolyte in wässriger Lösung bekannt, dass man in der Grösse des electricischen Leitungsvermögens des reinen Wassers ein äusserst empfindliches Kriterium besitzt für seinen Gehalt an Verunreinigungen electrolytischer Natur. Beimengungen zum Wasser, welche nach den gewöhnlichen chemischen Methoden absolut unmessbar sind, treten in der Erhöhung der electricischen Leitungsfähigkeit mit grosser Schärfe zu Tage. Es liegt deshalb der Gedanke nahe, auf die bei der Berührung von Glas und Wasser ins letztere übergegangenen Substanzmengen dadurch Schlüsse zu ziehen, dass man die infolge der Berührung eingetretene Zunahme der electricischen Leitungsfähigkeit sich verschafft.

Es ist nun zunächst — von der praktischen Ausführung solcher Versuche einstweilen abgesehen — zu untersuchen, ob derartige Schlüsse überhaupt möglich oder zulässig sind. Um die Verhältnisse übersichtlich zu gestalten, nehmen wir zunächst an, wir hätten eine *bestimmte Glassorte*, von der verschiedene Stücke bei einer gegebenen Temperatur zu untersuchen sind. Da die Oberflächen und die angewandten Wassermengen bei den einzelnen Versuchen verschieden sind,

so werden die in einer bestimmten Zeit erfolgenden Zunahmen der Leitungsfähigkeit verschieden sein und sind deshalb diese Zahlen auf einheitliches Maass zu reduciren. Dies geschieht am einfachsten, indem man sich die Zunahme Δ_0 verschafft, welche 1 ccm reinen Wassers erfährt, wenn es 1 Stunde lang mit 1 qcm der zu untersuchenden Glasfläche in Berührung war. Der Zusammenhang dieser Grösse mit der wirklich beobachteten Zunahme Δ ist leicht zu bestimmen, wenn man das Volumen der verwendeten Wassermasse V in Cubikcentimetern, die Oberfläche des Glaskörpers O in Quadratcentimetern und die Expositionsdauer z in Stunden kennt, denn Δ wird der wirksamen Oberfläche und der Zeit direct und der Wassermenge verkehrt proportional sein, da es sich bei allen Versuchen nur um Lösungen in äusserster Verdünnung handelt. Es ist also:

$$\Delta = \Delta_0 \cdot z \cdot \frac{O}{V} \quad \text{oder} \quad \Delta_0 = \frac{\Delta}{z} \cdot \frac{V}{O}.$$

Sollen die Δ_0 ein Maass für die Löslichkeit der Glassorte sein, so muss bei gegebener Temperatur und verschiedenen Stücken der Substanz sich Δ_0 als constant erweisen, was die späteren Versuche bestätigen werden.

Die Hauptfrage, welche nunmehr zu beantworten ist, besteht darin, ob und inwiefern die so gewonnenen Constanten Δ_0 als Maass für die Löslichkeit der Glassorten angesehen dürfen. Für den ersten Augenblick scheint die Sache sehr bedenklich zu sein; denn bei der verwickelten Zusammensetzung der Gläser wird man auch für den in Lösung gegangenen Antheil eine analoge Complicirtheit in der Zusammensetzung anzunehmen geneigt sein. Es wurde ja früher vielfach angenommen, dass das Glas sich als solches löse. Noch bei Emmerling¹⁾ stösst man auf den Satz: „die Bestandtheile des Glasses werden im Verhältniss der Zusammensetzung des Glasses von verschiedenen kochenden Lösungen aufgenommen.“ Nun kann aber der Werth Δ_0 nur dann als Maass der gelösten Menge gelten, wenn er durch einfache Addition der verschiedenen Leitungsfähigkeitszunahmen, die den einzelnen Componenten der Lösung entsprechen, ent-

1) Emmerling, Zeitschr. für anal. Chem. 8. p. 434. 1869.

standen gedacht werden kann. Das hierzu erforderliche indifferente Nebeneinanderbestehen der einzelnen Lösungsantheile setzt aber voraus, dass sie sich nicht chemisch einander beeinflussen, was aber sehr unwahrscheinlich klingt, wenn man bedenkt, dass Alkalien und Kieselsäure sich in Lösung befinden werden, welche sich zu Silicaten umbilden können. Bekanntlich leiden aber Salze im allgemeinen schlechter, als ihre Componenten, jedes für sich genommmn.

Zum Glück liegen nun aber die Verhältnisse wesentlich einfacher, als es bisher den Anschein hat. In den bei uns gebräuchlichen Gläsern kommen — wenn man von den an Quantität unbedeutenden und hier nicht in Betracht kommenden Beimengungen mehr zufälliger Natur absieht, — folgende Substanzen vor: Kali, Natron, Kieselsäure, Kalk, Baryt, Bleioxyd und Zinkoxyd. Die neueren Untersuchungen, besonders die bereits erwähnten von Mylius und Förster, haben nun ergeben, dass Kalk, Baryt, Zink und Blei sich nur spurenhaf lösen, sodass also zur Betrachtung bloß Alkali und Kieselsäure kommen. Hinsichtlich der Kieselsäure hat sich herausgestellt, dass dieselbe von reinem Wasser — insbesondere bei tieferen Temperaturen — direct so viel wie nicht gelöst wird, sodass also der einzige in Frage kommende Körper das Alkali ist. Allerdings kommt bei den bisherigen Analysen auch Kieselsäure in der Lösung vor, und zwar oft in sehr beträchtlichen Mengen; allein diese Wirkung ist der Hauptsache nach eine secundäre, welche nicht auf Rechnung des Wassers zu setzen ist. Bei der Unempfindlichkeit der bisherigen Methoden musste das Wasser sehr lange auf das Glas einwirken, dadurch entsteht znnächst eine immer concentrirter werdende alkalische Lösung. Nun wird aber bekanntlich die in Wasser unlösliche amorphe Kieselsäure durch Zusatz geringer Mengen Alkali zum Wasser löslich, was man sich so erklärt, dass durch die Wirkung des Alkali die Kieselsäure hydratisirt und damit löslich wird.

Die bisherigen Resultate geben also gar nicht die Einwirkung des reinen Wassers wieder, sondern stellen einen viel complicirteren Vorgang dar. Bei der neuen Methode dagegen kann der Versuch so frühzeitig abgebrochen werden, dass das Glas nur mit „Wasser“ in Berührung ist. Die

Versuche geben auch darüber, ob sich Kieselsäure bereits in nennenswerther Menge gelöst hat oder nicht, in sehr einfacher Weise Aufschluss. So lange nämlich blos Alkali in Lösung geht, muss das Δ_0 von der Dauer des Versuches unabhängig sein. Sobald aber Kieselsäure hinzutritt, erfolgt zum Theil Salzbildung und damit ein Herabdrücken der Werthe von Δ_0 . Die späteren Resultate werden hierfür Anhaltspunkte ergeben.

Unter der Bedingung also, dass die secundäre Bildung von Kieselsäure hintangehalten wird, ist das Δ_0 lediglich dem gelösten Alkali zuzuschreiben und damit gestalten sich nunmehr die Verhältnisse sehr übersichtlich.

Betrachten wir getrennt die drei möglichen Fälle: 1) das Glas enthält nur *Kali oder Natron*; 2) es enthält *beide Körper, aber den einen in überwiegender Menge*; 2) es sind *beide Körper in grösseren Mengen vorhanden*. ad 1) In diesem Falle sind die oben besprochenen Werthe Δ_0 direct das Maass der Löslichkeit. Denn nach einem bekannten Satz sind für verdünnte Lösungen die durch Zusatz eines Electrolyten zum reinen Wasser eintretenden Leitungsfähigkeitszunahmen den zugesetzten Mengen desselben proportional. Immerhin erscheint es wünschenswerth, diese relativen Zahlen in absolute umzurechnen; d. h. die losgelösten Mengen von Glas-substanz dem Gewichte nach zu ermitteln. Bezeichnet man zu diesem Zweck den Gehalt der Lösung, und zwar nach allgemeinem Gebrauch den *Moleculargehalt* derselben, d. h. die Zahl der Grammmolecüle pro Liter, mit m , so ist nach oben:

$$\frac{\Delta_0}{m} = \text{const.}$$

Je nach der Wahl der Einheit für die Δ_0 hat die Constante für jeden Körper einen bestimmten Zahlenwerth. Als Einheit der Leitungsfähigkeit ist — wie gewöhnlich, diejenige des Quecksilbers von 0° zu Grunde gelegt. Nach F. Kohlrausch¹⁾ bestehen dann folgende numerische Beziehungen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{für KOH : } \frac{\Delta_0}{m} = 220 \cdot 10^{-7} \\ \text{„ NaOH : } \text{„} = 200 \cdot 10^{-7} \end{array} \right\} 2)$$

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 204. 1885.

2) Die numerischen Werthe beziehen sich auf 18° und können mit dem bekannten Temperaturcoefficienten auf andere Temperaturen umgerechnet werden.

Diese Zahlen werden moleculare Leitungsfähigkeiten der betreffenden Substanzen genannt.

Mit Hülfe dieser Gleichungen ergibt sich für jedes Δ_0 der entsprechende Moleculargehalt m im Liter und daraus — unserer obigen Definition entsprechend — auch im Cubikcentimeter. Aus dem Gehalt von Hydroxyd im Cubikcentimeter ergibt sich dann einfach die von der Glaswand gelöste Menge Oxyd — K_2O oder Na_2O — pro qcm.

ad 2) Ist das eine der beiden Oxyde nur schwach im Verhältniss zum anderen vertreten, so lässt sich ohne merklichen Fehler der Moleculargehalt der Lösung so berechnen als wenn man es nur mit dem einen der beiden Körper zu thun hätte. Denn die molecularen Leitungsfähigkeiten für KOH und NaOH sind einander zufällig bis auf 10 Proc. gleich.

ad 3) Sind beide Oxyde stärker vertreten, so lässt sich in einfacher Weise die verschiedene moleculare Leitungsfähigkeit der beiden Hydroxyde in Rechnung setzen, wenn man die Annahme macht, dass das moleculare Mengenverhältniss beider Körper im Glas und in der Lösung das gleiche ist. Sind dann α und β zwei echte, sich zu eins ergänzende Brüche, die das moleculare Mengenverhältniss angeben, in welchem Kali und Natron im Glase auftreten, so ändert sich, wie leicht ersichtlich, die obere einfachere Gleichung zur Berechnung der Molecülzahl in folgende um:

$$\frac{\Delta_0}{m} = (220 \cdot \alpha + 200 \cdot \beta) \cdot 10^{-7}.$$

Die eben erwähnte Voraussetzung wird nun wohl kaum zutreffend sein. Denn Kali und Natron, welche nach den neueren Anschauungen durch die Kieselsäure und den Kalk gebunden sind, indem sie mit denselben Doppelsilicate bilden, werden, ihrer verschiedenen Affinität entsprechend, sich auch in verschiedenem Maasse auflösen. Allein der schon erwähnte Umstand, dass ihre molecularen Leitungsfähigkeiten sehr nahe identisch sind, kommt uns hier zu statten und werden die Abweichungen von obiger Voraussetzung kaum Fehler bedingen, die über die der Methode sonst anhängenden hinausgehen.

Ein Umstand, der noch Bedenken erregen könnte, ver-

dient schliesslich noch besonderer Erwähnung. Unsere Berechnung stützt sich auf den Satz; dass die *moleculare Leitungsfähigkeit*, das heisst das Verhältniss zwischen Leitungsfähigkeit und Moleculargehalt, eine Constante für jeden Körper ist. Während sich nun bei Salzen der Satz *bis zur äussersten Grenze* bewährt, erleidet er bei Basen und Säuren eine Ausnahme, indem *beim Uebergang zum reinen Wasser* das moleculare Leitungsvermögen zu klein erscheint.¹⁾ Es geht also von der nach obigem Gesetz zu erwartenden Leitungsfähigkeit ein Theil verloren, wodurch unsere Berechnung vom *m* gefälscht wird. Auch dieser Fehler kann bei unseren Versuchen nicht von Belang sein, denn einmal sind durch die Behandlung des destillirten Wassers (siehe § 4) in dasselbe schon alkalische Beimengungen vor der Benutzung aufgenommen, sodass wir es bereits nicht mehr mit Wasser zu thun haben, andererseits würde ein etwaiger merklicher Einfluss dieses Umstandes alle Δ_0 und damit auch die aufgelöste Glasmenge zu klein erscheinen lassen; die Abweichungen würden also bei allen Gläsern denselben Sinn besitzen und deshalb den Vergleich untereinander nicht wesentlich stören.

§ 3. Praktische Ausführung der Versuche.

Der experimentelle Theil unserer Aufgabe ist natürlich mannichfacher Abänderungen fähig, namentlich hängt seine Gestaltung von der Form der zu prüfenden Glaskörper ab, das Wesentlichste der Methode bleibt in allen Fällen unverändert. Wenn die Herren Mylius und Förster²⁾ auf Grund einer von mir in einer früheren Arbeit³⁾ gemachten Bemerkung über die Möglichkeit, auf electricischem Wege die Löslichkeit der Gläser zu untersuchen, zu dem Urtheil gelangen: „Wir glauben nicht, dass diese Methode zu praktisch brauchbaren Werthen führen würde, weil die Oberfläche von Glasröhren zu leicht veränderlich ist“ — so ist mir der Sinn der Worte nicht verständlich; denn nach unserem Princip lassen sich alle möglichen Glasformen und nicht blos Röhren untersuchen. Wenn ich zur Prüfung der

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 202. 1885.

2) Mylius u. Förster, l. c. p. 1106.

3) E. Pfeiffer, Wied. Ann. 31. p. 836. 1887.

electrischen Methode Röhrenglas angewendet habe, so geschah das bloß aus dem Grunde, weil sich mit Röhren leicht manipuliren lässt und weil sich dabei bereits vorhandene instrumentelle Hilfsmittel unverändert verwenden liessen.

Von Wichtigkeit ist die Wahl der Gefässe, in denen die Gläser dem Einfluss des Wassers ausgesetzt werden. Sind dieselben von Glas, so geben auch ihre Innenwände Substanzen an das Wasser ab, deren Mengen bedeutender sein können, als die zu messenden. Es ist deshalb am besten, eine Gefässsubstanz zu wählen, die das Wasser möglichst wenig verunreinigt. Als solche ist *Porzellan* zu empfehlen, dessen Glasur in Wasser nahezu unlöslich ist. Immerhin tritt auch beim Aufbewahren von Wasser in Porzellangefässen ein schwaches Steigen der Leitungsfähigkeit ein, deren Einfluss einfach dadurch eliminirt wird, dass man sich das Δ zweimal verschafft, einmal mit in das Porzellangefäss eingesetztem Glaskörper und dann ohne denselben unter gleichen Umständen. *Die Differenz beider Δ ist dann das dem Glas allein zugehörige.* Die Porzellangefässe hatten cylindrische Form von solchen Dimensionen, dass sie die einzuführenden Glasylinder bequem aufnehmen konnten. Oben wurden sie eben geschliffen und mit kreisrunden, polirten Spiegelglasplatten verschlossen. Zur Messung der Leitungsfähigkeit am Anfang und Ende des Versuches wurde eine Glasplatte auf die Gefässe gesetzt, die unten zwei ins Wasser tauchende Platinplatten trug. Die weiter nothwendige Kenntniss der wirkenden Wassermenge geschah durch Wägung der Gefässe, die Glasoberfläche ergab sich durch Messung der Höhe und der beiden Durchmesser der angewandten Glasylinder. Genauere Angaben folgen in § 4 und 5.

Soll die grosse Empfindlichkeit des reinen Wassers nicht zum zweischneidigen Schwerte werden, so ist bei Anstellung der Versuche die peinlichste Sorgfalt und Reinlichkeit nothwendig, um alle Spuren fremder Substanzen, die etwa bei den verschiedenen Manipulationen ins Wasser gelangen könnten, fernzuhalten. Ich halte es deshalb für nothwendig, den Gang eines solchen Versuches genauer darzustellen:

In einem geräumigen Wasserbad, dessen Temperatur

durch einen Thermostaten auf der gewünschten Höhe zu halten ist, stehen neben dem eigentlichen Versuchsgefäß (I) noch zwei weitere (II) und (III), welche mit dem gleichen Wasser, wie I, gefüllt sind. In II wird der Glaszylinder zum Abspülen und, wenn I zu anderen Zwecken zu verwenden ist, eingesetzt. In III wird vor jeder Messung der Leitungsfähigkeit das Electrodenpaar eingetaucht, damit es schon hier jede Spur von anhaftender Verunreinigung abgeben kann. Der einzelne Versuch gestaltet sich dann folgendermaassen: das Porzellangefäß wurde mit frischem Wasser gefüllt, der gehörig abgespülte Glaszylinder mit einer gläsernen *Pincette* hineingestellt, mit dem zugehörigen Glasdeckel verschlossen und gewogen. Das Gewicht der festen Bestandtheile war ein für alle mal bestimmt und so die Wassermenge gegeben. Dann kam das Gefäß ins Wasserbad. Nach 1—2 Stunden wurde mit der sorgfältig gereinigten Glas-pincette der Glaszylinder herausgenommen, auf einer ganz reinen Glasplatte bei Seite gestellt, der Deckel mit den Electroden aufgesetzt, nochmals gehoben, um das von früher anhaftende Wasser zu vertheilen und hierauf Leitfähigkeit, Temperatur und Zeitpunkt der Messung ermittelt, sodann der Glaszylinder wieder ins Gefäß gebracht und dasselbe durch den Glasdeckel verschlossen. Nach Ablauf der Versuchsdauer (1—6 Tage) erfolgte derselbe Versuch, nur kam zuerst die Bestimmung der Leitungsfähigkeit und dann die Wägung. Die Wassermenge ist durch das zweimalige Herausnehmen des Glaszylinders vermindert worden, das arithmetische Mittel der zwei gefundenen Wassermengen war genau das Quantum während des eigentlichen Versuchs. Bei der analogen Messung ohne eingesetzten Glaszylinder wurde darauf geachtet, dass das Wasser wieder so hoch stand, wie beim ersten Versuch. Somit waren alle Grössen numerisch gegeben, um den Werth Δ zu berechnen und sodann denselben auf den in § 2 erläuterten Werth Δ_0 zu reduciren.

§ 4. Einige speciellere, insbesondere numerische Angaben.

Was zunächst den electrischen Theil der Messungen anlangt, so wurden die Leitungsfähigkeiten nach der bekannten Kohlrausch'schen Methode mit Wechselströmen er-

mittelt. Bekanntlich bestehen die dazu erforderlichen instrumentellen Hilfsmittel einfach aus einem Inductionsapparat mit massivem Eisenkern als Stromquelle, der Wheatstone'schen Combination, gebildet aus einem Messdraht mit Schleifcontact, einem Rheostaten und einem Widerstandsgefäß, und aus einem Telephon in der Brücke. Bei meinen Versuchen wurde, als bequemer und sicherer arbeitend, ein Sinusinductor, eine Siemens'sche Brücke und ein Electrodynamometer in Anwendung gebracht. Lediglich betreffs des Widerstandsgefäßes ist zu erwähnen, dass es, wie schon im vorigen Paragraph angegeben, aus einem Glasdeckel bestand, an dessen unterer Seite zwei unter sich fest verbundene Platinelectroden hingen, welche beim Aufsetzen des Deckels auf die Wassergefäße in die Flüssigkeiten eintauchten.

Die genauere Construction habe ich in einer früheren Arbeit¹⁾ angegeben. Bekanntlich ergibt die electriche Messung den Widerstand der zwischen den Electroden liegenden Wassersäule, aus welcher die electriche Leitungsfähigkeit sich berechnen lässt, wenn man die Widerstandscapacität des Gefäßes kennt. Auch betreffs dieser Grösse verweise ich auf die citirte Arbeit. Der Werth derselben betrug für das verwendete Electrodenpaar $0,0,1074$ Ohm.

Die zur Anwendung gekommene Glassubstanz war Thüringer Röhrenglas, welches aus der Werkstatt des hiesigen Glasbläfers Johannes Greiner bezogen wurde. Dasselbe war zur Anfertigung feinerer Glasinstrumente bestimmt gewesen, was dafür spricht, dass man es mit einer besseren Glassorte zu thun habe. Da ich mich aber selbst von der Güte des Glases, wenn auch nur ungefähr, überzeugen wollte, so wandte ich die beiden von R. Weber²⁾ angegebenen Methoden an. Die Salzsäuremethode ergab keine merkliche Beschlagung. Das Aufbewahren des Glases in stagnirenden Luftschichten lässt dasselbe gegenwärtig, nach einem Zeitraum von dreiviertel Jahren, noch vollständig klar erscheinen. Die Glassorte ist also nach beiden Methoden, wie zu erwarten war, als gut zu bezeichnen.

1) Pfeiffer, Wied. Ann. 37. p. 543. 1889.

2) R. Weber, Wied. Ann. 6. p. 431. 1879.

Die chemische Analyse ergab nachfolgende Zusammensetzung des Glases:

$\text{SiO}_2 = 65,21$	Proc.	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,81$	Proc.
$\text{CaO} = 12,23$	"	$\text{MnO} = 0,37$	"
$\text{Na}_2\text{O} = 17,37$	"	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,87$	"
$\text{K}_2\text{O} = 1,81$	"	$\text{PbO} = 0,79$	"
Summa = 100,46 Proc.			

Die Glasröhre wurde mit Hülfe eines galvanisch glühenden Platindrahtes in Cylinder von der gewünschten Höhe zerschnitten, was auf diesem Wege mit grosser Sicherheit ausgeführt werden kann. Dieselben wurden so, wie sie aufeinander folgten, fortlaufend nummerirt. Von ihnen kamen sechs Cylinder zur Untersuchung, nämlich die Nummern: 4, 7, 10, 11, 13, 14, von welchen die nachstehende Tabelle ihre Dimensionen und die daraus sich ergebenden Oberflächen enthält.

Cyl.-Nr.	D	d	h	O
4	3,40 cm	3,22 cm	8,35 cm	175,6 qcm
7	3,37 "	3,20 "	8,35 "	174,2 "
10	3,37 "	3,21 "	8,23 "	171,7 "
11	3,38 "	3,22 "	8,22 "	172,3 "
13	3,40 "	3,23 "	8,30 "	174,7 "
14	3,42 "	3,25 "	8,37 "	177,2 "

Hier bedeuten D und d den inneren und äusseren Durchmesser, h die Höhe der Cylinder, alle Werthe sind Mittel aus mehreren Beobachtungen. Die Oberfläche O ist dann berechnet als Summe der beiden Cylindermantelflächen und der zwei abschliessenden Kreisringflächen.

Das destillierte Wasser. Die Behandlung des zur Verwendung kommenden destillirten Wassers bot einige Schwierigkeiten dar. Bekanntlich zeigt frisch destillirtes Wasser die Eigenthümlichkeit, dass bei freiem Zutritt von Luft tagelang seine Leitungsfähigkeit sinkt. In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich diese Erscheinung genauer untersucht. Es zeigte sich, dass bei offenem Stehenlassen eine Grenze des Sinkens eintrat und dass von da an das Wasser sich normal verhielt. Bei der vorliegenden Arbeit

1) Pfeiffer, Wied. Ann. 37. p. 541 ff. 1889.

fand ich, dass solches Wasser unmittelbar für *tieferen Temperaturen* zu verwenden war, dass aber die Depressionen sich aufs neue einstellten, wenn man das Wasser bei *höheren Temperaturen*, als die des Beobachtungsraumes war, benutzte. In diesen Fällen wurde das Wasser offen mehrere Tage bei einer etwas höheren Temperatur, als die zu benutzende, in einem entsprechenden Wasserbade aufbewahrt, was ein Verschwinden der Depressionen zur Folge hatte. Allein auch bei einem derart präparirten Wasser waren die Depressionen nicht dauernd verschwunden, sondern pfl egten sich nach mehrwöchentlichem Gebrauche langsam wieder einzustellen. Es musste dann für die betreffende Temperatur wieder frisches Wasser hergestellt und der gleichen Behandlung unterworfen werden. Auf diese Weise war es nothwendig, für jede der verschiedenen Versuchstemperaturen sich einen besonderen Wasserballon zu halten, welcher immer dann, wenn die Depressionen sich wieder zeigten, mit frischem, nach obiger Vorschrift präparirtem Wasser gefüllt wurde.

§ 5. Zahlenresultate.

In der vorliegenden Arbeit stellte ich mir lediglich die Aufgabe, die Brauchbarkeit der dargelegten Methode zu erweisen. Deshalb kam nur eine einzige Glassorte zur Verwendung. Die Frage, welche ich zunächst zu beantworten versuchte, ist die folgende: *Wie verhält sich eine Glassorte bei einer bestimmten Temperatur hinsichtlich ihrer Löslichkeit, wenn sie dauernd mit reinem destillirten Wasser in Berührung ist?*

Als Versuchstemperaturen wählte ich 10°, 20 und 30°. Das Wasserbad mit 10° erhielt ich durch Brunnenwasser, das dauernd Tag und Nacht in einem geräumigen Gefäss durchfloss, Die zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten erforderliche variable Circulationsgeschwindigkeit wurde mit genügender Genauigkeit mit der Hand regulirt. Kleinere Temperaturschwankungen sind bei 10° nicht von Bedeutung, da sich — wie die späteren Zahlen zeigen werden — die Angreifbarkeit des Glases bei dieser tiefen Temperatur noch nicht wesentlich mit der Temperatur ändert. Bei 20 und 30° benutzte ich Flüssigkeitsthermostaten, die mit Aether gefüllt waren. Dieselben sind im Stande, die betreffenden

Bäder auf beliebig lange Zeit hinaus so constant zu halten, dass das Schwanken der Temperatur um den gewünschten Mittelwerth nie mehr als $\frac{1}{10}$ Grad beträgt.

Um die Zuverlässigkeit der Methode zu controliren, wurden bei jeder der drei Temperaturen zwei Glasylinder zu gleicher Zeit untersucht. In wie weit die Resultate für zwei solche Cylinder übereinstimmen, zeigen die weiter unten zusammengestellten Zahlenresultate. Es wurde darauf gesehen, dass die beiden zusammen untersuchten Glasylinder in der ursprünglichen Röhre nicht zu nahe beisammen lagen, um sich zu überzeugen, ob wirklich die Δ_0 der Glassorte allein als charakteristische Grössen angehörten und nicht etwa auch von der zufälligen Oberflächenbeschaffenheit der einzelnen Stücke abhängig waren.

I. Resultate bei 20 Grad.

Ehe mit dem Behandeln der Glasylinder mit Wasser begonnen wurde, erfolgte ihre Reinigung mit Alkohol und Wasser und zwar nur so weit, dass die Glasflächen rein und glänzend erschienen; denn es sollte von der ursprünglich gegebenen Glasfläche möglichst wenig geändert werden.

Die Versuche wurden dann in der Weise angestellt, dass regelmässig eine Messung der Leitungsfähigkeitszunahme mit in die Gefässe eingesetzten Glasylindern und eine analoge Messung ohne die letzteren mit einander abwechselten. Um einen Einblick in die Art der Messung, dann in die in Betracht kommenden Zahlenverhältnisse und damit in die Empfindlichkeit der Bestimmungen zu geben, halte ich es für nothwendig, aus meinem Versuchsjournal ein kurzes Stück der den ganzen vergangenen Winter fortdauernden Beobachtungsreihe herauszugreifen. (Siehe Tabelle p. 254.)

In dieser Tabelle stehen in der Columnne 2 die Leitungsfähigkeiten, bezogen auf Quecksilber von 0° als Einheit und multiplicirt mit 10^{10} ; die zusammengehörigen Werthe sind durch eine Klammer verbunden. Unter t sind die Temperaturen des Bades im Augenblick der electricischen Messung verzeichnet. Δ_1 und Δ_2 sind die pro Stunde sich berechnenden Zunahmen der Leitungsfähigkeit mit und ohne eingesetzten Glasylinder. Wegen der Kleinheit dieser Werthe

wurden sie *nochmals mit 10^4 multiplicirt*, d. h. in Bezug auf Quecksilber als Einheit mit 10^{14} . w_1 und w_2 sind die durch Wägung ermittelten Wassermengen in Cubikcentimetern vor und nach jeder Bestimmung. Die Werthe Δ_0 (§ 2) berechneten sich dann nach der Formel:

$$\Delta_0 = \Delta \cdot \frac{w}{O}.$$

Glascylinder 10.

Zeit		λ	t	Δ_1	Δ_2	w_1	w_2	Δ_0
Tag	Stunde							
4. Febr.	11 ^h 33'	1,385	19,99 ^o	179,2	—	96,60	95,00	103,3
9. "	9 15	3,494	20,08					
9. "	10 33	1,257	20,00					
14. "	9 42	1,185	20,00	—	-6,0	—	—	—
17. "	10 24	1,349	20,02					
21. "	9 29	3,029	20,02					
24. "	10 24	1,277	20,06	—	-8,4	—	—	—
28. "	9 32	1,197	20,00					
14. März	9 21	1,406	20,19					
18. "	10 21	3,140	19,97	178,8	—	97,10	95,85	104,2
19. "	11 3	1,330	19,98					
23. "	8 28	1,285	19,95					
23. "	10 41	1,407	20,05	183,1	—	96,15	93,80	104,0
27. "	9 44	3,148	19,97					

Hier ist Δ die Differenz aus dem Δ_1 und dem zugehörigen Δ_2 , wobei als zugehörig zu einem Δ_2 das arithmetische Mittel aus dem unmittelbar vorangehenden und darauf folgenden Δ_2 betrachtet wurde; w war das Mittel aus w_1 und w_2 ; O war die Gesamtoberfläche des Glascylinders, d. h. in unserem Falle = 171,7 qcm.

Ich gehe nunmehr über zur abgekürzten Gesamtdarstellung der Resultate mit den Cylindern 10 und 13, was in der folgenden Tabelle geschehen ist.

Zeit in Tagen	Δ_0		Zeit in Tagen	Δ_0	
	Glascyl. 10	Glascyl. 13		Glascyl. 10	Glascyl. 13
1	203,3	215,3	92	103,3	111,6
6	101,0	104,8	107,5	103,8	104,2
12	98,8	103,5			Cyl. 13 kommt 7 Tage
19	89,7	94,7			lang in Wasser von
26	87,4	89,0			50—55°, dann zurück
33	101,8	91,8	120	104,1	ins Bad von 20°
40,5	112,0	102,5			106,0
47,5	103,4	97,4			Cyl. 13 kommt 20 Tage
54,5	100,6	98,9			lang in Wasser von
64	101,0	101,0	145	104,2	60°, dann zurück ins
77	101,3	101,2	154	104,0	Bad von 20°
					53,8
					36,8

In der ersten Verticalreihe stehen die vom Zeitpunkt der Einsenkung der Glas cylinder ins Wasser bis zur Bestimmung der jeweiligen Δ_0 verflossene Zeit in Tagen. Da, wie aus der früheren Tabelle ersichtlich ist, zur Bestimmung von Δ_0 mehrere Tage verfließen, so wurde als Zeitpunkt der Bestimmung der Mittelwerth zwischen der Zeit der Messung der Anfangs- und Schlussleitungsfähigkeit angesehen. Während Glas cylinder 10 154 Tage lang im Bade von 20° verblieb, wurden mit Cylinder 13 nur 107,5 Tage lang Parallelversuche angestellt, dann kam er 7 Tage lang in ein Bad von 50—55°; aber es wurde darauf gesehen, dass das ihn umspülende Wasser genügend oft erneuert wurde, um eine merklich concentrirte Lösung nicht zuzulassen. Auf Tafel III Fig. 1 sind die Resultate mit beiden Cylindern durch Curven, für Cylinder 10 ausgezogen, für Cylinder 13 punktirt, dargestellt. Es ergeben sich daraus folgende That- sachen.

1) Der Verlauf der Δ_0 für beide Cylinder ist bis auf unbedeutende Abweichungen identisch. Zum Theil fallen die Curven völlig zusammen. Die Δ_0 bilden also *ein der betreffenden Glassubstanz unter den Versuchsbedingungen zugehöriges charakteristisches Kriterium*.

2) Betrachtet man weiter nur noch die Curve für Cylinder 10, so zeigt sich, dass bei Beginn der Wassereinwirkung das Δ_0 sehr bedeutend ist und ganz rasch abfällt. Es dürfte dies auf das bereits bekannte Vorhandensein einer *aus Alkali bestehenden Oberflächenschicht* zurückzuführen sein, auf die Warburg und Ihmori¹⁾ hingewiesen haben.

3) Nunmehr beginnt *eine Periode des Schwankens* der Δ_0 , welche zuerst ein Minimum und dann ein Maximum zeigen. Die Dauer dieser Periode beläuft sich (für beide Cylinder) *auf etwa 60 Tage*.

4) Von dem letzteren Zeitpunkt an nehmen die Δ_0 *einen fast constanten Werth* an, die Curve läuft beinahe genau parallel der Abscissenaxe. Nachdem die Constanz etwa *100 Tage* gedauert hatte, wurden die Versuche abgebrochen, doch deutet das Ansehen der Curve darauf hin, dass zunächst,

1) Warburg u. Ihmori, Wied. Ann. 27. p. 481. 1886.

vielleicht sogar noch lange Zeit, eine Aenderung in diesem Verhalten des Glases nicht eingetreten wäre. Dieser constante Werth von Δ_0 , der von der Zeit unabhängig ist und nur von Glassorte und Temperatur beeinflusst wird, werde der Kürze wegen in Zukunft, wenn t die Temperatur bedeutet, mit $\Delta_0^{(t)}$ bezeichnet. Neben dem Interesse, das diese Thatsache an sich darbietet, ist sie deshalb noch von Wichtigkeit, weil es nahe liegt, den Werth $\Delta_0^{(t)}$ als Maass der Löslichkeit der Glassorte anzusehen, sodass es dadurch möglich wird, verschiedene Gläser scharf miteinander zu vergleichen.

5) Mit Zugrundelegung des Werthes $\Delta_0^{(20)} = 100$ würde gemäss den Auseinandersetzungen des § 2 die dem Gewichte nach vom Glas losgelöste Substanzmenge berechnet, wobei es mir nur auf die Ermittlung der Grössenordnung dieses Werthes ankam. Es zeigt sich, dass sich von 1 qcm meiner Glassorte bei 20° 1—2 Milliontel Milligramm Glas in Wasser pro Stunde lösen. Berechnet man hieraus den Substanzverlust, den der Cylinder 10 während der ganzen Versuchsdauer erfahren hat, so findet man 1—2 mg; eine Wägung desselben vor- und nachher ergab als thatsächlichen Verlust 5 mg, sodass die Grössenordnung beider Zahlen gut übereinstimmt. Dass der thatsächliche Substanzverlust grösser ist als der berechnete, kann nicht wundern, da bei dem monatelangen Manipuliren mit dem Glascylinder nothwendig an den Kanten schwache Abbröckelungen stattfinden müssen.

6) Nach 115tägiger Beobachtung kam Cylinder 13 sieben Tage in Wasser von 50—55°. Beim Zurückbringen ins Bad von 20° zeigte sich keine Aenderung des $\Delta_0^{(20)}$. Nunmehr wurde er 20 Tage in Wasser von 60° erhitzt, worauf, wie die Tabelle zeigt, die $\Delta_0^{(20)}$ auf mehr als die Hälfte herabsanken. Daraus folgt, dass die $\Delta_0^{(t)}$ dadurch mehr oder weniger stark herabgedrückt werden können, dass man das Glas genügend lange Zeit einer höheren Temperatur aussetzt.

7) Die in der Tabelle angegebenen Zahlen wurden erhalten mit Versuchszeiten von 3 bis 5 Tagen, wobei sich die Δ_0 von der Zeit unabhängig erwiesen; bei geringerer Versuchsdauer fielen sie jedoch zu klein aus, ein Umstand, den ich der Vollständigkeit wegen erwähne, ohne ihm einstweilen theoretische Bedeutung beizulegen, da die Versuche

mit abnehmender Versuchsdauer an Empfindlichkeit einbüßen.

II. Resultate bei 10 Grad.

Die Versuche wurden ausgeführt mit Cylinder 14, Controlversuche mit Cylinder 11. Ich gebe zunächst wie bei I, ein Stück aus dem Beobachtungsjournal, um über die auftretenden Grössenverhältnisse zu orientiren. Betreffs der Zeichnungen verweise ich auf I.

Zeit		λ	t	A_1	A_2	w_1	w_2	A_0
Tag	Stunde							
3. März	10 ^h 26'	1,249	10,00 ⁰	—	+0,6	—	—	—
9. "	9 38	1,261	10,08	32,7	—	114,15	113,05	20,74
10. "	8 53	1,338	9,91					
16. "	9 28	1,806	9,80					
17. "	8 44	1,358	9,88	—	+1,2	—	—	—
22. "	9 58	1,377	9,98	26,9	—	113,85	112,35	16,57
23. "	10 50	1,509	10,09					
30. "	11 12	1,963	10,11					
30. "	4 4	1,469	10,03	—	+1,1	—	—	—
6. April	3 52	1,473	9,68					

Nunmehr folgt, wie bei I, die Angabe der Gesamtergebnisse in abgekürzter Form. In der Curventafel sind dieselben für Cylinder 14 durch eine ausgezogene, für 11 durch eine gestrichelte Linie dargestellt.

Zeit in Tagen	A_0		Zeit in Tagen	A_0	
	Glascyl. 14	Glascyl. 11		Glascyl. 14	Glascyl. 11
1	73,7	66,0	98	15,2	—
5	28,9	22,5	111,5	17,2	16,7
11,5	15,5	16,1	An Stelle von Cyl. 11 kommt nunmehr Cyl. 7 (bisher auf 30°) ins Bad von 10°		
17,5	17,6	18,0			
24,5	16,3	14,2			
33,5	13,9	12,4	118,5	19,0	24,0
48,5	14,1	11,5	133	21,1	20,7
70,5	12,1	10,5	146,5	20,1	16,6
88	14,2	14,3	161	21,8	22,2

In Uebereinstimmung mit den Resultaten von 20° zeigt sich, dass beide Cylinder nahezu identische Angaben liefern; mit Ausnahme der beiden ersten Punkte fallen die beiden Curven bei dem gewählten Maassstabe in eine zusammen. In gleicher Weise wie bei 20° fallen die Werthe A_0 anfänglich rasch ab. Die Periode der Schwankung ist namentlich

durch ein relativ tiefes Minimum ausgezeichnet. Nach etwa 130 Tagen tritt Constanz der Δ_0 ein und zwar ergibt sich ungefähr:

$$\Delta_0^{(10)} = 20,$$

d. h. etwa $\frac{1}{5}$ von $\Delta_0^{(20)}$.

Nach 114 Tagen wurde an Stelle des Cylinders 11 Cylinder 7 eingesetzt, welcher etwa 8 Monate mit Wasser von 30° behandelt worden war. Die Löslichkeit desselben bei 10° ist in der Figurentafel durch eine strichpunktirte Linie dargestellt. Dieselbe schliesst sich eng an die Curve des Cylinders 14 an. Während also bei einer Temperaturerhöhung von 20° die lange Zeit von 8 Monaten zur Herabdrückung der Löslichkeit unter ihren normalen Werth $\Delta_0^{(10)}$ noch nicht genügend war, reichte in dem Beispiel bei I eine Zeit von 20 Tagen bei einer Temperaturerhöhung von 40° aus, um die Löslichkeit auf fast $\frac{1}{3}$ von $\Delta_0^{(20)}$ zu reduciren. Dies lehrt,

8) dass die zur Herabdrückung der normalen Löslichkeit $\Delta_0^{(4)}$ erforderliche Zeit mit abnehmender Temperaturerhöhung sehr rasch zunimmt und dass von einem gewissen unteren Grenzwert der letzteren ab ein merkliches Herabdrücken überhaupt nicht mehr stattfindet.

III. Resultate bei 30° .

Die Versuche wurden mit den beiden Cylindern 4 und 7 ausgeführt. Es folgen, wie bei I und II zwei Tabellen, von welchen die erste wieder einen Abschnitt aus dem Beobachtungsjournal, die zweite die Gesamtergebnisse bei 30° enthält.

Glascylinder 4.

Zeit		λ	t	Δ_1	Δ_2	w_1	w_2	Δ_0
Tag	Stunde							
25. Oct.	10 ^h 57'	1,782	30,00 ⁹	—	+14,2	—	—	—
27. "	9 29	1,848	30,00					
27. "	4 35	2,702	30,02					
29. "	2 52	7,003	29,98					
31. "	2 42	1,870	30,00	928,9	—	103,30	101,05	533,7
2. Nov.	8 56	1,913	30,00					
2. "	11 27	3,434	30,00	902,7	—	101,05	99,10	509,6
4. "	10 43	7,704	30,00					
7. "	2 38	1,901	30,02	—	+ 7,3	—	—	—
9. "	8 49	1,932	30,03					

Zeit in Tagen	Δ_0		Zeit in Tagen	Δ_0	
	Glascyl. 4	Glascyl. 7		Glascyl. 4	Glascyl. 7
0,5	2513	1996	179	617	390
2,5	1391	1287	185	677	382
5,5	1142	1160	190	562	383
10,5	770	747	197	534	418
20,5	704	671	203	510	420
27	649	626	210	490	435
36	636	642	217	469	413
48	773	768	224	509	427
57	791	748	231	507	461
69	822	811	239	537	449
76	768	754	245	538	469
84	712	734	265	561	518
87	737	—	276	538	495
93	705	712	296	459	526
98	738	654	301	505	554
			309	520	470
Pause von 74 Tagen. Während			316	453	An Stelle von Cyl. 7
derselben befindet sich			325	—	kommt nun Cyl. 11
Cyl. 4 Cyl. 7			334	470	(bisher auf 10° las
in Wasser in Luft			343	433	Bad von 90° las
von Zimmertemperatur			351	375	Bad von 90°
			361	388	815
					792
					656
					593
					634
					607

In der Curventafel bezieht sich die ausgezogene Curve auf Glascylinder 4, die gestrichelte auf Glascylinder 7. Zunächst bestätigen sich die bei 10 und 20° gefundenen Thatsachen auch hier. Man sieht, dass die beiden Curven im wesentlichen (mit Berücksichtigung der gleich zu besprechenden Fehlerquellen) übereinstimmen. Weiter zeigt sich der steile Abfall bei Beginn der Versuche, die drei ersten Curvenpunkte mussten wegen der zu grossen Ordinaten fortgelassen werden. Die Periode des Schwankens währt etwa 80 Tage und ist durch ein ausgesprochenes Minimum und Maximum charakterisirt. Für den eigentlichen Versuchscylinder 4 schwankt von hier an die Löslichkeit nur wenig um den Werth:

$$\Delta_0^{(30)} = 725.$$

Beim Betrachten beider Curven fällt sofort ihr unregelmässiger Verlauf gegenüber den tiefen Temperaturen in die Augen. Allerdings machen sich bei den viel grösseren Δ_0 auch die Beobachtungsfehler entsprechend stärker geltend.

Allein dieser Umstand ist zur Erklärung dieser Unregelmässigkeit nicht genügend; vielmehr stellte es sich heraus, dass bei 30° einige bei den tieferen Temperaturen nicht vorhandene *Fehlerquellen* die Genauigkeit der Versuche beeinträchtigen.

Dieselben bestehen in Folgendem:

Bisher erwiesen sich die Δ_0 , wenn man nur nicht zu kleine Versuchsdauern anwandte, von der Zeit unabhängig. Nunmehr waren die Δ_0 je nach der Länge der Beobachtungszeit sehr stark verschieden, wie sich aus folgender kleinen Tabelle ergibt.

Versuchsdauer in Stunden	Δ_0
23,7	624
46,7	538
69,5	428

Natürlich geschahen die Messungen zu einer Zeit, wo die Löslichkeit des Glases bereits constant geworden war.

Dieselbe zeigt also, dass die Δ_0 mit wachsender Versuchszeit sehr beträchtlich abnehmen. Die Erklärung für diese Thatsache liegt offenbar in dem bereits früher besprochenen Umstande, dass das primär gelöste Alkali secundär Kieselsäure aufgelöst hat, sodass sich bei zunehmender Versuchsdauer immer mehr die gut leitenden Alkalien in die schlechter leitenden Silicate umwandeln. Dass die Erscheinung erst jetzt bei 30° auftritt, erklärt sich zur Genüge aus den ungleich grösseren Mengen des gelösten Alkalis einerseits und aus dem Umstand andererseits, dass die lösende Wirkung desselben auf die Kieselsäure mit steigender Temperatur wächst.

Es ist natürlich nur eine Frage des Experiments, bis zu welcher Maximalzeit die Δ_0 von der Versuchsdauer unabhängig sind. Es wurden hierüber jedoch keine Versuche angestellt, da diese Maximalzeit bei anderen Versuchsverhältnissen wieder eine andere ist. Möglicherweise ist sogar die eintägige Versuchsdauer noch zu gross. Die Beobachtungsreihe war mit zweitägiger Versuchsdauer schon lange fortgeführt, als die starke Abhängigkeit der Δ_0 von der Zeit beobachtet wurde. Es wurde aber auch dann noch mit der gleichen Dauer fortgefahren, um für Δ_0 einen gemeinsamen

Maassstab zu besitzen. Während also die Curven bei 30° den Löslichkeitsverlauf richtig darstellen, sind, wie die beiden ersten Zahlen der kleinen Tabelle zeigen, die absoluten Beträge der Δ_0 mindestens im Verhältniss 538 : 624 zu klein. Beispielsweise wird aus dem oben angegebenen Werth $\Delta_0^{(30)} = 725$ der Werth 841.

Eine zweite Fehlerquelle lag in dem eigenthümlichen Verhalten des Wassers während der electrischen Messung. Während nämlich von den beiden zu einem Δ_0 gehörigen Leitungsfähigkeiten die erste sich ebenso scharf bestimmen liess, wie bei tiefen Temperaturen, zeigte die letzte folgendes Verhalten. Gleich nach dem Einsetzen des Electrodendeckels machte sich eine so schnelle Widerstandszunahme bemerkbar, dass man dieselbe oft am Wandern der Scala des Electrodynamometers während der Messung beobachten konnte. Die Veränderung war bei verschiedenen Versuchen sehr verschieden und betrug in den ersten fünf bis zehn Minuten oft mehrere Procent, worauf sich rasch constante Werthe einstellten. Auch für diese Depressionerscheinung der Leitungsfähigkeit stimmt das von mir an früherer Stelle¹⁾ gegebene Kriterium, dass die Depressionen erfolgen beim Zutritt der freien Atmosphäre zu frisch bereiteten Flüssigkeiten. Infolge der tieferen Temperatur des Deckels und Gefässrandes schlug sich nämlich das Wasser aus dem Inneren des Gefässes an denselben nieder und bildete einen luftdichten Abschluss, unter welchem sich die Glaslösung allmählich bildete. Erst beim Auswechseln beider Deckel kam die Luft mit der Lösung in Contact.

Indem ich diese Depressionerscheinung als etwas secundäres betrachtete, suchte ich derselben dadurch zuvorzukommen, dass die Schlussbestimmung so rasch als möglich durchgeführt wurde.

Es ist schliesslich noch von Interesse, sich ein Bild vom Anstieg der Löslichkeit bei wachsender Temperatur zu machen. Oben wurden folgende Zahlen aufgestellt:

$$\Delta_0^{(10)} = 20$$

$$\Delta_0^{(20)} = 100$$

$$\Delta_0^{(30)} = 841 \text{ (corrigirt wegen der Versuchsdauer).}$$

1) Pfeiffer, Wied. Ann. 37. p. 549. 1889.

Diese Werthe sind aber nicht direct miteinander zu vergleichen, so wenig wie Leitungsfähigkeiten, welche bei verschiedenen Temperaturen gemessen sind. Sie sollen deshalb auf 20° reducirt werden, zu welchem Zweck die erste Zahl mit $1 + 10\alpha$ zu multipliciren, die letzte zu dividiren ist. α ist der Temperaturcoefficient der galvanischen Leitungsfähigkeit. Wegen der bedeutenden Grösse desselben ist die Reduction natürlich nur eine angenäherte. Wird derselbe zu $\frac{1}{40}$ angenommen, so erhalten wir folgende Werthe:

	10°	20°	30°
$\Delta_0^{(6)}$	25	100	673.

Daraus ergibt sich der Satz:

9) *Wenn die Temperaturen in arithmetischer Reihe aufsteigen, so erfolgt das Anwachsen der Löslichkeit bedeutend rascher, als einer geometrischen Reihe entspricht.*

Nach dem Abbruch des ersten Theils der Versuchsreihe wurden die beiden Cylinder 4 und 7 bei Zimmertemperatur aufbewahrt und zwar der letztere trocken, der erstere in Wasser, welches während der ganzen Zeit nicht erneuert wurde. Wegen dieser, von der bisherigen stark abweichenden Behandlungsweise sollen die Resultate des zweiten Theils der Beobachtungen mehr unter sich als mit dem ersten Theil verglichen werden. Während der trocken gehaltene fast mit der Hälfte der Löslichkeit bei Wiederaufnahme der Versuche bei 30° einsetzt, hat der benetzte fast ganz seine frühere Löslichkeit behalten. Die Curven lehren, dass die Löslichkeiten sich allmählich infolge gleicher Behandlung wieder annähern. Nach etwa 300tägiger Dauer sind sie wieder identisch, wie sich aus dem mehrfachen Durchschneiden der Curven ergibt. Ferner zeigt sich, dass (natürlich immer im Hinblick auf die grössere Fehlerhaftigkeit der Versuche) auch bei der zweiten Versuchsreihe *bei dauernder Behandlung allmählich wieder constante Löslichkeit sich einstellt.*

Etwa von 310 Tagen ab macht sich an der Curve des Cylinders 4 ein entschiedenes Sinken der Löslichkeit bemerkbar. Soweit ein einziger Fall die Berechtigung verleiht, geht hieraus hervor, dass:

10) Bei andauernder Behandlung des Glases mit Wasser von constanter Temperatur an die Periode der constanten Löslichkeit sich eine weitere anschliesst, in welcher dieselbe langsam zurückgeht. Vielleicht steht damit die Beobachtung im Zusammenhang, dass in der letzten Zeit beim Abfließen des Wassers im Moment des Herausnehmens sich an der Glasfläche kleine Erhöhungen zeigten, welche derselben ein griesliches Ansehen verliehen. Nach dem Trockenwerden war die Fläche anscheinend wieder vollständig glatt, doch zeigte der Cylinder einen schwach grauen Beschlag, während die anderen vollkommen glänzend geblieben waren. Es hat also den Anschein, als ob die schliessliche Abnahme der Löslichkeit mit der sich bemerklich machenden Zerstörung der Oberfläche zeitlich zusammenfiel.

Am Schluss wurde Cylinder 11, welcher bisher dauernd bei 10° behandelt war, ins Bad von 30° gebracht. Die Resultate zeigt die strichpunktirte Curve. Dieselbe hat hinsichtlich ihres Verlaufs und der absoluten Werthe der Δ_0 Aehnlichkeit mit den Curven der Cylinder 4 und 7. Man kann den anfänglichen steilen Abfall und das gerade noch beobachtete Minimum erkennen. Nur erscheinen die Schwankungen durch die vorhergehende Behandlung gemildert. Es ist nicht zu bezweifeln, dass bei längerer Fortsetzung der Versuche sich wieder eine constante Löslichkeit eingestellt hatte, die von dem Werth $\Delta_0^{(30)}$ der Versuchscylinder 4 und 7 im wesentlichen nicht abgewichen wäre. Daraus ergibt sich

11) dass dauernde Behandlung des Glases bei tiefer Temperatur seine Löslichkeit für eine höhere nicht wesentlich afficirt.

In wie weit obige Resultate auch für weitere Temperaturintervalle richtig sind, muss natürlich erst durch fernere Untersuchungen festgestellt werden.

§ 6. Schlussbemerkungen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war in erster Linie, an einigen naheliegenden Fragen die Brauchbarkeit der electrischen Methode zur Untersuchung der Löslichkeit von Glas in Wasser zu beweisen und glaube ich, im Vorstehenden diesen Beweis erbracht zu haben. Von selbst haben sich

dabei eine Reihe von oft überraschenden Resultaten ergeben. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass sich hier noch ein weites Feld experimenteller Thätigkeit erschliesst; denn es ist mit obigen Untersuchungen die Frage, wie sich *eine Glassorte* unter verschiedenen Verhältnissen gegen Wasser hinsichtlich ihrer Löslichkeit verhält, noch lange nicht beantwortet. Weiter ist aber ein weit umfangreicheres Gebiet noch gar nicht berührt, nämlich der Vergleich *verschiedener Glassorten* unter sich und der Zusammenhang der Löslichkeit mit ihrer chemischen Zusammensetzung. Das Eingehen auf Untersuchungen dieser Art ist mir gegenwärtig nicht möglich und muss späteren Zeiten überlassen werden.

München, im Juni 1891.

VI. Ueber einige physikalische Eigenschaften des Benzols; von Joseph Ferche.

(Inauguraldissertation im Auszuge mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

(Hierzu Taf. III Fig. 2—5.)

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, das Benzol (C_6H_6) auf einige in das Gebiet der Wärmelehre fallende Eigenschaften und Erscheinungen zu untersuchen, und die sich experimentell ergebenden Resultate mit den von Clausius und Anderen theoretisch aus der mechanischen Wärmetheorie hergeleiteten Formeln zu vergleichen. Das Benzol in dieser Hinsicht dem schon vielfach und äusserst sorgfältig untersuchten Wasser an die Seite zu stellen, soll meine Aufgabe sein.

Die zu diesem Zweck gemachten Untersuchungen zerfallen in zwei Gruppen.

1) Der erste Abschnitt behandelt den Verlauf der Curven der Dampfdrucke über flüssigem und festem Benzol in der Nähe des Schmelzpunktes. Zur Vergleichung mit der Theorie wurde nothwendig eine Bestimmung a) des Schmelzpunktes und b) der Schmelzwärme des Benzols, wobei sich zugleich Werthe für die specifische Wärme des festen und flüssigen Benzols ergaben.

2) Der zweite Abschnitt beschäftigt sich mit der Aenderung des Schmelzpunktes durch Druck. Hier waren Hülfsbeobachtungen erforderlich über a) das specifische Volumen des flüssigen, b) das specifische Volumen des festen Benzols.

1. Historisches. Für den Uebergang einer Substanz aus dem festen in den flüssigen Zustand gibt Clausius in seiner mechanischen Wärmetheorie¹⁾ folgende Gleichung an:

$$\frac{dP}{dt} - \frac{dp}{dt} = \frac{E(R-r)}{T \cdot s}.$$

Es bedeutet hierin: P den Druck des gesättigten Dampfes

1) Clausius, Mechanische Wärmetheorie. 1. p. 180.

über der festen, p den Druck des gesättigten Dampfes über der flüssigen Substanz, E das Wärmeäquivalent, R die Verdampfungswärme der festen, r diejenige der flüssigen Substanz, T die absolute Schmelztemperatur, s das spezifische Volumen des Dampfes. Unter der Annahme, dass im Schmelzpunkte die Tensionen der gesättigten Dämpfe über fester und flüssiger Substanz einander gleich sind, geht die Formel über in:

$$\frac{dP}{dt} - \frac{dp}{dt} = \frac{E \cdot q}{T \cdot s},$$

worin q die Schmelzwärme der Substanz ist.

Diese Formel, die von Kirchhoff¹⁾ und unabhängig von diesem auch von Sir W. Thomson²⁾ aufgestellt wurde, hat ihre experimentelle Bestätigung für Wasser durch Untersuchungen von W. Fischer³⁾, und Ramsay und Young⁴⁾ gefunden.

Auch das Benzol wurde in dieser Hinsicht von Fischer⁵⁾ und Ramsay und Young⁶⁾ untersucht.

Fischer findet bei seinen Untersuchungen, dass im Schmelzpunkte des Benzols (5,3°) die Dampfdrucke über festem und flüssigem Benzol um 0,44 mm voneinander verschieden sind.

Ramsay und Young gelangen zu dem Resultate, dass im Schmelzpunkte (einmal 3,3°, später 5,58°) die Dampfdrucke über festem und flüssigem Benzol die gleichen sind.

Ramsay und Young machen Fischer den Vorwurf, sich zur Messung der Drucke des Benzols einer hierbei nicht brauchbaren — der Gay-Lussac'schen — Methode und zur Darstellung der Drucke einer unzulänglichen Formel — (p , bez. $P = a + bt + ct^2$) — bedient zu haben. Sie selbst wenden bei ihren Versuchen die sogenannte dynamische Methode und die Biot'sche Formel — p oder $P = a + b\alpha^x$ — an.

1) Kirchhoff, Pogg. Ann. 103. p. 206. 1858.

2) W. Thomson, Trans. of the Roy. Soc. of Edinb. 1851.

3) W. Fischer, Wied. Ann. 28. p. 400. 1886.

4) Ramsay u. Young, Phil. Trans. 175. p. 470. 1884.

5) W. Fischer, Wied. Ann. 28. p. 400. 1886.

6) Ramsay u. Young, Phil. Trans. 175. p. 464. 1884 u. Phil. Mag. (5) 23. p. 61. 1887.

Ob die von Fischer benutzte Gay-Lussac'sche Methode bei Benzol nicht mit Erfolg zu verwenden ist, wie Ramsay und Young auf einige Vorversuche hin behaupten, können noch Zweifel bestehen. Ein theoretischer Grund für die Unbrauchbarkeit derselben liegt nicht vor. Die nach der Gay-Lussac'schen Methode gemachten Beobachtungen Fischer's stellen in ihrer Gesammtheit deutlicher das Bild einer Curve dar, als dies die Ramsay-Young'schen thun, die nicht unbeträchtlich von der berechneten Curve abweichen. Ich machte eine grössere Reihe von Beobachtungen nach der Gay-Lussac'schen Methode und erhielt aus ihnen zuerst auch kein deutliches Curvenbild.¹⁾ Spätere, mit noch erhöhten Vorsichtsmaassregeln gemachte Beobachtungen zeigten, graphisch dargestellt, deutlich stetig verlaufende Curvenzüge. Ich hielt aus diesen Gründen die Methode bei Benzol für anwendbar.

In Betreff der Fischer'schen Formel ist zu bemerken, dass sie bei Wasser, Eis und flüssigem Benzol zu unbestritten guten Resultaten geführt hat. Es hat sich gezeigt, dass die Biot'sche Formel für stärker gekrümmte Curven und für grössere Temperaturintervalle brauchbar ist, und Ramsay und Young berechnen nach Biot's Formel aus Fischer's Beobachtungen eine der ihrigen sich annähernde Curvengleichung für die Tension über festem Benzol. Für die Berechnung sind nur drei Beobachtungen benutzt. Drei anders gewählte Beobachtungen würden auch andere Resultate geliefert haben. Ueberhaupt schliesst die Auswahl beliebiger Punkte für eine Rechnung immer eine gewisse Willkür ein. Eine solche ist bei Fischer's Formel, wo alle Beobachtungen durch eine bequeme Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate herangezogen werden, ausgeschlossen. Ausserdem zeigt eine graphische Darstellung, dass sich die experimentellen Beobachtungen Fischer's viel genauer an seine theoretische Curve anschmiegen, als dies mit den Ramsay-Young'schen der Fall ist.

Diese von Ramsay und Young geltend gemachten Ein-

1) Rechnerisch verworthe lieferten auch diese Beobachtungen gute Werthe.

würfe schienen mir daher noch nicht zu genügen, um die von Fischer beobachtete Abnormität erklären zu können. Da nun aber auch die von den Herren Ramsay und Young zu verschiedenen Zeiten gemachten Versuche in ihren Resultaten nicht unbedeutende Abweichungen voneinander zeigen (Curvenschnittpunkte bei 3,3 und später bei 5,58°) und völlig von den Fischer'schen abweichen und somit zwei sich bestätigende Versuche nicht vorhanden sind, so ist es immerhin eine lohnende Aufgabe, die Unsicherheit über diesen Punkt zu beseitigen. Ich will dies in dem Folgenden versuchen. Ich glaubte hierbei um so eher von der Fischer'schen Formel Gebrauch machen zu können, als ich, entsprechend meiner Absicht, Aufschluss über den Curvenverlauf in der Nähe des Schmelzpunktes zu geben, Beobachtungen nur innerhalb eines verhältnissmässig geringen Temperaturintervalles machte. Die Curven werden daher auch nur innerhalb dieses Intervalles (1—6°) Anspruch auf Genauigkeit machen können.

2. Das Material. Das von Kahlbaum in Berlin bezogene Benzol zeigte bei einer Prüfung mit Isatin einen minimalen Thiophengehalt. Ich liess das Benzol zunächst dreimal unter Abgiessen der Mutterlauge bis zu $\frac{2}{3}$ seines Volumens ausfrieren. Spuren von HCl¹⁾ wurden durch Aetzkali beseitigt. Nachdem ich das Benzol nun nochmals dreimal hatte ausfrieren lassen, reagirte es auf Isatin, Lackmuspapier oder Silbernitrat nicht mehr. Bis auf den Gehalt an Luft und Wasser, deren Beseitigung später durch Auskochen und Abdestilliren über metallischem Natrium geschah, konnte das so erhaltene Benzol als rein angesehen werden.

3. Gestalt, Reinigung und Fällung der Versuchsröhren und der Barometerröhre. Die Gestalt und Dimension der von mir benutzten Röhren sind aus Fig. 2 ersichtlich. Etwa 1 cm oberhalb des offenen Endes der Röhre war dieselbe etwas aufgeblasen. An dieser Auf-

1) HCl war in Dampfform in der Luft des Experimentirsaales des chemischen Laboratoriums, wo ich diese Reinigungsarbeiten zum Theil ausführte, enthalten gewesen und hatte sich an den Krystallen niedergeschlagen.

treibung konnte mittelst eines Platindrahtes ein kleines Reagenzröhrchen befestigt und über die Röhrenöffnung gestülpt werden. Es wurde dadurch ein bequemes Transportiren der gefüllten Röhren ermöglicht.

Die grösste Sorgfalt wurde auf die Reinigung der Röhren verwendet. Sie wurden mit rauchender Salpetersäure gespült, mit gewöhnlichem, darauf mit destillirtem Wasser wiederholt ausgekocht und mit Alkohol und Aether ausgeschwenkt. Darauf wurden sie 15 mal mit der Hahnluftpumpe und kurz vor dem Gebrauch noch 5 mal mit der Quecksilberluftpumpe ausgepumpt und somit getrocknet.

Alle bei der Destillation des Benzols zur Verwendung kommenden Gefässe und Apparate wurden mit Salpetersäure, gewöhnlichem und destillirtem Wasser, Alkohol und Aether gereinigt und getrocknet. Diejenigen Operationen, bei denen das Benzol mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommen musste, wurden möglichst rasch ausgeführt, und im übrigen für einen möglichst guten Abschluss der Apparate gegen die äussere Luft gesorgt.

Es wurden im Laufe der Untersuchungen drei Röhren gefüllt, die ich mit R_1 R_2 R_3 bezeichnen will.

Füllung von R_1 . Sie geschah nach dem von Fischer¹⁾ eingeschlagenen Verfahren. Das Benzol wurde von CaCl_2 in einen Erlenmeyer'schen Kolben, auf den, um nur trockener Luft den Zutritt zu gestatten, ein CaCl_2 Trockenrohr gesetzt war, abdestillirt. Das Vor- und Nachdestillat wurde als unbrauchbar weggegossen, und in den Erlenmeyerkolben einige Scheiben metallischen Natriums geworfen, an denen sich eine nicht unbedeutende Entwicklung von Wasserstoffbläschen beobachten liess. Das Benzol war also durch die erste Destillation noch nicht wasserfrei geworden. Da aber das Chlorcalcium, von dem abdestillirt worden war, absolut keine Aenderung im Aussehen zeigte, kann Wasser nur in geringen Mengen im Benzol enthalten gewesen sein. Die mit dem Reagenzgläschen versehene Versuchsröhre wurde in den Erlenmeyer'schen Kolben gesenkt, an den ein kleiner mit CaCl_2 -Rohr versehener Kühlapparat angesetzt war. Wäh-

1) Fischer, Inauguraldissertation. Darmstadt 1886. p. 28.

rend aus dem Kolben destillirt wurde, wurde durch Erwärmen aus der Versuchsröhre die Luft ausgetrieben, wofür das siedende Benzol in dieselbe eintrat. Durch mehrmaliges Auskochen mit einem Bunsenbrenner konnten die letzten Spuren von Luft beseitigt werden. Die gefüllte Röhre wurde aus dem Kolben herausgehoben und das Reagenzglaschen unter Quecksilber abgezogen. — Das Quecksilber war mit verdünnter Chromsäure geschüttelt, mit Aetzkali entfettet und auf ca. 30° erwärmt worden. Durch Erhitzen bis zum Sieden wird das Benzol aus der Röhre so lange herausgetrieben, bis sich im geschlossenen Schenkel eine 6—7 cm hohe Flüssigkeitssäule befindet.

Bei der Füllung von R_2 und R_3 wurde das Benzol von Natrium abdestillirt. Das Destillat ergab bei R_2 nur eine sehr schwache, bei R_3 gar keine bemerkbare Wasserstoffentwicklung im Erlenmeyer'schen Kolben.

Von dem Material, mit welchem R_3 gefüllt wurde, wurde eine kleine Menge in einem Reagenzglase aufgefangen und noch besonders von Hrn. Prof. Volhard als frei von Thiophen nachgewiesen. Es dürfte das Benzol in R_3 das reinste gewesen sein.

Die für die Versuche benötigte Barometerröhre wurde nach der von Fischer ausführlich beschriebenen Methode mit gut gereinigtem Hg gefüllt.

4. Der Schmelzpunkt des Benzols (nach Fischer 5,3°, nach Ramsay und Young 3,3, bez. 5,58°) wurde bei Atmosphärendruck wie auch im luftleeren, nur von Benzoldämpfen erfüllten Raume bestimmt.

Im ersteren Falle genügte ein Reagenzglas mit einem in den Verschlusskork eingesetzten, in 0,1° getheilten Thermometer, dessen Correctionen ermittelt waren.

Für die Untersuchung im luftleeren Raume wurde durch den mit Siegelack sorgfältig aufgekitteten Kork noch eine Röhre mit Glashahn eingeführt, welche dann weiter mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung gesetzt werden konnte. Bei dem ersten Apparat dieser Art tauchte das Thermometer direct in das Benzol, bei einem zweiten war dasselbe von einem unten mit Quecksilber gefüllten Schutz-

rohr umgeben, um die Beeinflussung des Thermometerstandes durch Druckänderungen zu vermeiden.

Das Benzol wurde, während die Wasserstrahlpumpe wirkte, durch Auskochen möglichst von Luft befreit, doch gelang dies nicht vollständig, wie kleine, beim Gefrieren auftretende Bläschen zeigten.

Uebrigens enthielt Apparat I das gleiche Material wie die Röhren I und II, Apparat II dasselbe wie R_3 .

Es wurde die Erstarrungstemperatur sowohl bei langsamem Gefrieren von unten herauf, wie auch nach vorhergehendem Ueberkälten bestimmt und andererseits die Schmelztemperatur ermittelt, indem nach Erstarren des Benzols der Apparat, mit Watte umgeben, im Zimmer langsam erwärmt wurde.

Der zur Reduction der Beobachtungen an Apparat I erforderliche Druckcoefficient des Thermometers betrug nach besonderen Versuchen $0,135^\circ$ für 1 Atmosphäre.

Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Versuche.

Erstarrungstemperatur		Schmelztemperatur	
Bei 0 Atmosph.	bei 1 Atmosph.	bei 0 Atmosph.	bei 1 Atmosph.
T_E^0	T_E^1	T_S^0	T_S^1
A. Versuche mit Benzol, von dem in R_1 und R_2 abdestillirt worden ist.			
a. Versuch mit Reagenzglas			
—	5,34	—	5,43
b. Versuch mit Apparat I			
—	5,39	—	5,44
* 5,38	—	5,40	5,43
c. Versuch mit Apparat II			
—	5,34	—	5,43
—	5,40	—	5,435
B. Versuche mit Benzol, von dem später in R_3 destillirt wurde.			
a. Versuche mit dem Reagenzglas			
—	5,45	—	5,49
—	5,44	—	5,48
b. Versuch mit Apparat II			
5,43	—	5,43	—

Aus dieser Uebersicht geht hervor, dass der Erstarrungspunkt etwas tiefer liegt als der Schmelzpunkt. Für die Benzolsorte, mit der R_1 und R_2 gefüllt wurden, ergibt sich der Erstarrungspunkt bei Atmosphärendruck im Mittel bei

5,37°, der Schmelzpunkt im Mittel bei 5,43°, für das Benzol, mit dem R_3 gefüllt wurde, der Erstarrungspunkt bei 5,445°, der Schmelzpunkt bei 5,485°. Der Schmelzpunkt des Benzols, von dem in R_1 und R_2 destillirt wurde, im luftleeren, nur von Benzoldämpfen erfüllten Raume zeigte sich bei 5,40 für das Benzol, von dem in R_3 destillirt ward, bei 5,43°. Einer der Versuche, bei dem nach erreichter Constanz des Thermometers der Hahn geöffnet wurde, der mit * bezeichnete, gestattete eine directe Beobachtung der Erhöhung des Schmelzpunktes mit steigendem Druck, die sich in Uebereinstimmung mit der späteren genaueren Untersuchung als 0,03° für eine Atmosphäre ergab. Hiernach folgt für den Schmelzpunkt im nur von Benzoldämpfen erfüllten Raume für das Benzol in R_1 und R_2 $5,43^\circ - 0,03 = 5,40$, für das Benzol in R_3 $5,485 - 0,03 = 5,455^\circ$.

5. Aufstellung der Apparate; die Messung der Drucke. Zwei der Versuchsröhren (zuerst R_1 und R_2 , später R_2 und R_3) wurden nebst der Barometerröhre in ein mit gereinigtem Quecksilber gefülltes, starkwandiges Glas gesetzt, an einem Stativ befestigt und nebst einer in Millimeter getheilten Glasscala in deutlicher Sehweite des Fernrohrs eines Kathetometers aufgestellt.

Die Quecksilberkuppen der Röhren wurden durch Licht, welches von einem grossen Schirm von Seidenpapier reflectirt war und durch kleine, aus dunklem Carton gefertigte und auf langen Glasstäben verschiebbare Schirmchen abgeblendet wurde, sehr deutlich sichtbar gemacht. Die geschlossenen Enden der Versuchsröhren tauchten möglichst tief in ein Becherglas mit Kühlflüssigkeit (filtrirter Kochsalzlösung und geschabtem Eis, oder Wasser und geschabtem Eis) die durch ein Luftgebläse in beständiger Bewegung und durch Nachgiessen von warmem Wasser oder Nachschütten von geschabtem Eis auf constanter Temperatur erhalten wurde.

Zur Temperaturmessung des Kühlwassers diente ein Fuess'sches Thermometer aus Jenenser Glas, das in Zehntel Grade getheilt war und den Nullpunkt bei $+0,02^\circ$ hatte. Das Thermometer, das zwischen 0 und 6° und zwischen 15 und 30° mit einem von Hrn. Prof. Dr. Dorn calibrirten

Thermometer verglichen war, wurde ganz nahe an den geschlossenen Röhrenschenkel, und der Mittelpunkt des Thermometergefäßes in die Höhe der Benzolmenisci gebracht. Correcturen des Thermometerstandes wegen des aus der Kühlflüssigkeit hervorragenden Fadens wurden nur dann berücksichtigt, wenn sie mehr als $-0,005^{\circ}$ betrug.

Die Höhen der Hg-Menisci wurden durch das um eine verticale Axe drehbare Kathetometerfernrohr auf die Glasscala übertragen und somit die Druckdifferenz in den Röhren gemessen. Die Genauigkeit der Ablesung betrug, da 7,8 Theilstriche der Ocularscala des Kathetometerfernrohrs auf 1 mm der Glasscala fielen und Zehntel der Ocularscala geschätzt werden konnten, $1/(7,8 \cdot 10) = 0,013$ mm.

Eine vollständige Ablesung zerfällt in folgende einzelne Theile:

1. Ablesung der Temperatur der Kühlflüssigkeit am Thermometer.
2. Der Stand der Hg-Kuppe im Barometer wird auf der Ocularscala abgelesen.
3. Diese Ablesung wird auf die Millimeterscala übertragen.
4. a. $\left\{ \begin{array}{l} \text{der Stand der} \\ \text{Hg-Kuppe in} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} R_1 \\ R_2 \\ R_1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{auf der} \\ \text{Ocularscala} \\ \text{abgelesen.} \end{array} \right.$
5. Uebertragung dieser Ablesungen auf die Millimeterscala.
6. Ablesung des Standes der Hg-Kuppe im Barometer auf der Ocularscala.
7. Ablesung der Temperatur der Kühlflüssigkeit.
8. Uebertragung der Ablesung 6 auf die Millimeterscala.

Eine Correctur wegen der Ausdehnung des Glasmaassstabes war nicht nothwendig, da sie erst auf die vierte Decimale von Einfluss wäre.

Aus den Temperaturablesungen 1 und 7 wurde das arithmetische Mittel genommen. Beobachtungen, bei denen diese beiden Temperaturablesungen um mehr als $0,05^{\circ}$ variirten, wurden nicht berücksichtigt. — Ebenso wurde aus den Barometerständen das Mittel genommen. Beobachtungen, bei denen dieselben um mehr als $0,15$ differirten, wurden als nicht zuverlässige bei Seite gelassen.

Um die drei Ablesungen 4 zu machen, bedurfte es nur einer kleinen Drehung des Fernrohrs um das Kathetometerstativ. Diese Ablesungen wurden meist binnen 10 Secunden ausgeführt, und es ist somit eine Temperaturschwankung in der Kühlflüssigkeit während dieser drei Ablesungen, und somit eine Unrichtigkeit in der Bestimmung der relativen Druckdifferenz in den beiden Röhren nicht zu befürchten. Eben in diesem Umstande liegt der Vorzug dieser Ablesungsmethode.

Eine volle Ablesung nahm bei einiger Uebung eine halbe bis höchstens eine und eine halbe Minute in Anspruch.

6. Die Beobachtungen. Es wurden Beobachtungen gemacht zuerst an R_1 und R_2 , später an R_2 und R_3 . Bei den ersten Beobachtungen (vom 4. Dec. 1888 bis 24. Dec. 1888) wurde die Kühlflüssigkeit ca. 5 Minuten, bei den späteren (vom 6. April 1889 bis 28. April 1889) auf einige über die Dauer des Temperatúrausgleiches zwischen Kühlflüssigkeit und Benzol gemachte Versuche hin 10 bis 15 Minuten auf constanter Temperatur erhalten, ehe eine Ablesung gemacht wurde. Bei den letzten Beobachtungen suchte ich möglichst nahe an den experimentell zu $5,445^0$ bestimmten Schmelzpunkt heranzukommen. Besonders erwähnt sei noch, dass in keiner der Röhren, weder beim Gefrierenlassen, noch beim Aufthauen im Benzol eine Luftblase bemerkt wurde. Luft war also im Benzol nicht enthalten. Ich lasse nun die aus den Beobachtungen zusammengestellten Tabellen, soweit sie zur Berechnung der Druckcurven benutzt wurden folgen¹⁾: P bezieht sich hierbei auf die Drucke über festem, p auf die über flüssigem Benzol. Die Indices deuten die verschiedenen Röhren an. t ist die Temperatur der Kühlflüssigkeit.

1) Ausser diesen Tabellen liegen noch eine grössere Anzahl zur Berechnung nicht benutzter Beobachtungen vor, die aus meiner Dissertation: Ueber einige physikalische Eigenschaften des Benzols. Halle a. S. 1890 zu ersehen sind.

5. Dec. 1888.

Tabelle a.

I	II	III	IV	V	VI III-V
t	p_1	P_2	$p_1 - P_2$	P_2 ber.	P_2 beob. - P_2 ber.
1,43	28,49	27,05	1,42	—	—
1,91	29,34	27,97	1,37	27,962	+0,008
3,27	31,62	30,75	0,87	30,758	-0,008
4,42	33,77	33,33	0,44	33,320	+0,010
4,70	34,23	33,96	0,27	33,971	-0,011
4,89	34,61	34,43	0,18	34,419	-0,011
5,09	35,00	34,87	0,13	34,872	-0,002
5,35	35,43	35,40	0,03	—	—

9. Dec. 1888.

Tabelle b.

I	II	III	IV	V	VI
t	p_2	P_1	$p_2 - P_1$	p_2 ber.	p_2 beob. - p_2 ber.
+1,18	28,16	26,46	1,67	28,170	-0,010
+2,83	30,94	29,85	1,09	30,929	+0,011
+4,10	33,19	32,55	0,64	33,182	+0,008
+4,56	34,01	33,57	0,44	34,026	-0,016
+4,69	34,24	33,91	0,33	34,268	-0,028
+5,08	35,02	34,77	0,26	34,999	+0,020

9. April 1889.

Tabelle c.

I	II	III	IV	V	VI	V'	VI'
t	p_1 beob.	P_2 beob.	$p_1 - P_2$	p_1 ber.	P_2 ber.	p_1 beob. - p_1 ber.	P_2 beob. - P_2 ber.
-0,87	25,12	22,69	2,43	25,104	22,766	+0,016	-0,076
+0,02	26,41	24,33	2,08	26,405	24,269	+0,005	+0,061
+0,93	27,76	26,05	1,71	27,799	25,916	-0,039	+0,134
+1,91	29,49	27,91	1,58	29,487	27,957	+0,013	+0,047
+4,00	32,99	32,31	0,68	32,978	32,301	+0,012	+0,009
+4,59	34,06	33,69	0,37	34,058	33,674	+0,002	+0,016
+4,96	34,75	34,56	0,19	34,749	34,559	+0,001	+0,001
+5,29	35,37	35,27	0,10	35,374	35,364	-0,004	-0,094

Unter Zugrundelegung der Fischer'schen Formel P (oder p) = $a + bt + ct^2$ wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate errechnet aus Tab. a:

$$P_2 = 24,46 + 1,7032 \cdot t + 0,06816 \cdot t^2.$$

Aus Tab. b:

(A)

$$p_2 = 26,315 + 1,53095 \cdot t + 0,035014 \cdot t^2.$$

Die Curven schneiden sich bei $t = 5,325$. Für $t = 5,325$ ist:

$$\frac{dp_2}{dt} = 1,905, \quad \frac{dP_2}{dt} = 2,428, \quad \frac{dP_2}{dt} - \frac{dp_2}{dt} = 0,523.$$

Aus Tab. c:

$$p_1 = 26,375 + 1,4947 \cdot t + 0,039037 \cdot t^2$$

(B)

$$P_2 = 24,234 + 1,7463 \cdot t + 0,067626 \cdot t^2.$$

Schnittpunkt der Curven bei $t = 5,31$. Dafür:

$$\frac{dp_1}{dt} = 1,910, \quad \frac{dP_2}{dt} = 2,464, \quad \frac{dP_2}{dt} - \frac{dp_1}{dt} = 0,554.$$

25. April 1889.

Tabelle d.

t	P_2	P_3	$P_3 - P_2$	P_3 ber.	P_3 beob. - P_3 ber.
*2,37	29,03	30,26	1,23	30,250	+0,010
*3,93	32,39	33,00	0,61	32,938	+0,062
*5,02	34,80	34,97	0,17	34,968	+0,012
*5,29	35,40	35,48	0,08	35,491	-0,011
5,34	35,53	35,54	0,01	—	—

27. April 1889.

t	P_2	P_3	$P_3 - P_2$	P_3 ber.	P_3 beob. - P_3 ber.
3,24	31,63	31,66	-0,03	31,718	-0,068
*4,61	34,23	34,23	0,00	34,190	+0,040
*4,99	34,81	34,81	0,00	—	—
*5,38	35,70	35,70	0,00	35,667	+0,033

28. April 1889.

t	P_2	P_3	$P_3 - P_2$	P_3 ber.	P_3 beob. - P_3 ber.
*2,99	31,30	30,44	1,14	31,288	+0,012
*4,38	33,74	33,40	0,34	33,761	-0,021
*5,01	34,88	34,71	0,17	34,949	-0,069
*5,40	35,67	35,77	-0,10	—	—

26. April 1889 Vormittag. Tabelle e.

t	P_2	P_3	$P_3 - P_2$	P_3 ber.	P_3 beob. - P_3 ber.
*2,80	30,10	28,81	1,32	28,760	+0,050
*3,89	32,86	32,07	0,79	32,096	-0,026
*5,01	34,90	34,63	0,25	34,675	-0,025
*5,19	35,23	35,07	0,16	35,107	+0,013
*5,38	35,63	35,57	0,06	35,568	+0,012

26. April 1889. Nachmittag.

t	P_2	P_3	$P_3 - P_2$	P_3 ber.	P_3 beob. - P_3 ber.
*2,02	28,35	28,17	0,18	28,212	-0,042
*3,84	32,18	32,01	0,17	31,976	+0,034
*4,99	34,71	34,63	0,08	34,627	+0,003
*5,19	35,17	35,12	0,05	35,107	-0,037
*5,37	35,56	35,55	0,02	35,544	+0,026

Aus Tab. d aus 10 mit * versehenen Beobachtungen:

$$P_3 = 26,6577 + 1,3908 \cdot t + 0,0527 \cdot t^2.$$

Aus 10 mit ° versehenen Beobachtungen der Tabelle e: (C)

$$P_3 = 24,608 + 1,632 \cdot t + 0,07533 \cdot t^2.$$

Schnittpunkt der Curven bei $t = 5,58$. Hierfür:

$$\frac{dP_3}{dt} = 1,979, \quad \frac{dP_2}{dt} = 2,473, \quad \frac{dP_3}{dt} - \frac{dP_2}{dt} = 0,494.$$

Die aus den Gleichungen (A) (B) (C) sich ergebenden Schmelzpunkte (5,31, 5,325 und 5,58) fallen nicht genau mit den experimentell zu 5,40 und 5,455 ermittelten Schmelztemperaturen zusammen. Indessen ist die Uebereinstimmung

so gut, wie nach der Sachlage zu erwarten, und auf die weiteren Rechnungen und Schlüsse ist der kleine Unterschied von keinem besonderen Einfluss.

7. Vergleichung der experimentellen Resultate mit der Theorie. Bestimmung der Schmelzwärme des festen Benzols. Nach Clausius¹⁾ ist:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{E \cdot r}{T \cdot s}$$

und, wenn die Drucke über fester und flüssiger Substanz im Schmelzpunkte einander gleich sind (was nach obigem bei Benzol der Fall ist):

$$\frac{dP}{dt} - \frac{dp}{dt} = \frac{E \cdot q}{T \cdot s}$$

Es bedeutet hierbei:

p den Druck über flüssiger } Substanz,
 P " " " fester }

T die absolute Temperatur des Schmelzpunktes,

E das Wärmeäquivalent,

q die Schmelzwärme,

r die Verdampfungswärme der flüssigen Substanz,

s das spezifische Volumen des Dampfes.

Von den Grössen E , T , q , r , s sind bekannt:

$$T = 273 + 5,58 = 278,58, \quad E = 424.$$

r ist von Regnault mit vorzüglichen Hilfsmitteln, wahrscheinlich aber mit nicht ganz reiner Substanz bestimmt worden:

$$L = C_B \cdot t + r = 109,0 + 0,244 \cdot t - 0,0_{,3}13 \cdot t^2,$$

wo L die ganze Wärme, C_B die spezifische Wärme des flüssigen Benzols ist. Auf $5,58^\circ$ bezogen ergibt sich:

$$r = 108,13.$$

Das in cbm gemessene Volumen eines Kilogramms Benzoldampf lässt sich für die Schmelztemperatur leicht nach Avogadro's Regel berechnen, indem man aus den Gleichungen (A), (B), (C) den zu der betreffenden Schmelztemperatur ($5,31^\circ$, $5,325^\circ$, $5,58^\circ$) gehörigen Druck entnimmt ($35,41$ mm, $35,45$ mm, $36,06$ mm). Es folgt so:

$$s_{5,31^\circ}^{35,41 \text{ mm}} = 6,281, \quad s_{5,325^\circ}^{35,45 \text{ mm}} = 6,275, \quad s_{5,58^\circ}^{36,06 \text{ mm}} = 6,174.$$

1) Clausius, Mechan. Wärmetheorie. 1. p. 180.

Folgende Tabelle stellt die theoretischen und experimentellen Werthe für dp/dt zusammen:

dp/dt	experim.	theoret.
A)	1,905	1,929
B)	1,910	1,928
C)	1,979	1,962
Im Mittel:	1,931	1,940

Um auch $dP/dt - dp/dt$ theoretisch bestimmen zu können, fehlt noch die Grösse q . Diese ist zwar schon von Fischer bestimmt worden ($q = 30,085$). Ich stand indessen von der Benutzung dieses Werthes ab, da das von mir verwendete Benzol ein anderes physikalisches Verhalten zeigte, wie das Fischer'sche, und zog es daher vor, die Schmelzwärme nochmals nach dem von Fischer¹⁾ gewählten Verfahren zu bestimmen. Ich begnüge mich, da die Versuchsanordnung ganz die nämliche, wie bei Fischer war, mit der Anführung der Ergebnisse.

Wird die wahre spezifische Wärme bei der Temperatur t als lineare Function derselben ($a + bt$) angenommen, ist t_1 die Anfangs-, t_2 die Endtemperatur im Calorimeter, so ergibt der calorimetrische Versuch für die mittlere spezifische Wärme zwischen t_1 und t_2 :

$$C_B = a + \frac{1}{2}b(t_1 + t_2).$$

Aus den Resultaten:

C_B	t_1	t_2
0,3539	5,38°	19,48°
0,3553	5,38	19,36
0,3682	7,72	24,41
0,3761	6,71	29,89

erhielt ich nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$C_B = 0,31705 + 0,002\,989\,t.$$

Fischer gibt dafür:

$$C_B = 0,3102 + 0,002\,168\,t.$$

Nach Kopp (spezifische Wärme = $\frac{\sum \text{Atomwärme}}{\sum \text{Atomgewicht}}$) ergibt sich:

$$C_B = \frac{10,8 + 13,8}{71,98 + 6} = 0,316.$$

Die Bestimmung der specifischen Wärme des festen Benzols, sowie der Schmelzwärme desselben wurden ebenfalls nach Fischer ausgeführt und ergaben:

1) Fischer, Inauguraldissertation. Darmstadt 1886. p. 37 u. f.

c_B	q
0,2046	30,210
0,1995	30,132
0,2098	30,193
0,1990	30,180
Mittel: 0,2032	30,182

Fischer gibt für:

$c_B: 0,319$ (wahrscheinlich zu gross) $q: 30,085$.

Nun sind alle zur Bestimmung von $dP/dt - dp/dt$ erforderlichen Grössen ermittelt. Folgende Tabelle lässt einen Vergleich der theoretisch und experimentell für $dP/dt - dp/dt$ gefundenen Werthe zu:

Aus Gleichung:	$dP/dt - dp/dt$ exper.	$dP/dt - dp/dt$ theorett.
A)	0,523	0,539
B)	0,554	0,538
C)	0,494	0,547
Mittel:	0,524	0,541.

Es zeigt sich, dass die aus den Gleichungen C, d. h. aus den an R_3 gemachten Beobachtungen gewonnenen experimentellen Daten für $dP/dt - dp/dt$ die grössten Abweichungen von den theoretischen Werthen aufweisen, obwohl die zu Grunde liegenden Beobachtungen mit der grössten Sorgfalt gemacht worden sind. Die Abweichung beträgt 10 Proc. Vielleicht ist der Grund dieser Abweichung darin zu suchen, dass die Beobachtungen, aus denen der Werth von dp_3/dt berechnet worden ist, an drei verschiedenen Tagen, (am 25., 27. und 28. April 1889) gemacht worden sind. Die aus den Gleichungen (B) gefolgerten experimentellen Resultate zeigen die geringsten Abweichungen von den theoretischen (in maximo 3 Proc. des ganzen Werthes). Die experimentellen Mittelwerthe zeigen eine gute Uebereinstimmung mit den theoretischen Mittelwerthen.

Änderung des Schmelzpunktes des Benzols mit dem Druck.

1. Historisches. Clausius¹⁾ stellt für die Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Druck folgende Relation auf:

1) Abhandlungen über diesen Gegenstand: Clausius, Mechanische Wärmetheorie. 1. p. 172. William Thomson, Phil. Mag. (3) 37. p. 123. 1850. Bunsen, Pogg. Ann. 81. p. 562. 1850. Hopkins, Cosmos. 5. p. 469. 1854. R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 39. p. 405. 1887.

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(\sigma - \tau)}{E \cdot r'}.$$

T absolute Temperatur des Schmelzpunktes, p der Druck, σ das spezifische Volumen der flüssigen, τ das spezifische Volumen der festen Substanz. $E = 424$, r' die Schmelzwärme.

2. Das spezifische Gewicht des flüssigen und des festen Benzols. Eine äusserst sorgfältige Untersuchung des flüssigen Benzols auf seine Dichte wurde von Lachowicz¹⁾ vorgenommen. Er verwendet nur völlig luftfreies Benzol und erhält für die Dichte desselben bei 5,5°:

$$d_{5,5} = 0,8885.$$

Ueber das spezifische Gewicht des festen Benzols liegen meines Wissens keine Daten vor. Dasselbe war also zu ermitteln.

Die Apparate. Der Apparat hatte folgende Gestalt: Ein etwa 10—15 cm langes und etwas über 1 cm weites Glasrohr war an einem Ende zugeschmolzen. An das andere Ende wurde ein bedeutend engeres, etwa 3,5 mm weites und etwa 120 cm langes Rohr angeschmolzen. (S. Fig. 3 Taf. III). Am offenen Ende hatte das engere Rohr eine kleine Aufreibung, um ein kleines Reagenzgläschen über die Öffnung stülpen zu können. Etwa 45 cm aufwärts von dem conischen Uebergang der weiteren in die engere Röhre war die letztere etwas ausgezogen und scharf nach abwärts gebogen. Die beiden Röhrenstücke waren selbstverständlich sorgfältig gereinigt worden. Das Füllen der Röhren mit luft- und wasserfreiem Benzol geschah auf folgende Weise:

Das Benzol war durch zweimaliges Ausfrieren und nachheriges Destilliren von Natrium gereinigt und von Wasser befreit worden. Die Röhre wurde zunächst ganz mit luftfreiem Benzol nach dem § 3 angegebenen Verfahren gefüllt und das Reagenzgläschen unter Hg abgezogen. Durch vorsichtiges Erwärmen der Röhre von a bis d wurde das in diesem Stück befindliche Benzol herausgetrieben und durch beständiges Bestreichen des Stückes cd mit dem Brenner ein Heraufsteigen und Uebertreten des Quecksilbers nach A

1) Lachowicz, Ber. d. chem. Ges. 1888. p. 2206.

verhindert. Während dessen wurde bei b das Röhrchen mit der Spirituslampe abgeschmolzen.

Es wurden zwei solcher Röhren gefüllt. Die erste R_a , die nicht ganz luftfreies Benzol enthielt, wurde zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des flüssigen Benzols benutzt. Die zweite R_b , mit fast völlig luftfreiem Benzol, diente zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des festen Benzols und des Ausdehnungscoëfficienten des festen und des flüssigen Benzols.

Die Röhren wurden nahe an der Abschmelzung mit einem horizontalen Diamantstrich versehen, der bei den Beobachtungen als Marke, auf die die Menisci bezogen wurden, diente. — Ich will hier bemerken, dass die Messungen für den convexen Meniscus sich auf den höchsten, für den concaven auf den tiefsten Punkt der Meniscusoberfläche beziehen, und die wegen einer derartigen Beobachtungsweise nothwendigen Volumencorrectionen überall angebracht sind.

a) *Das specifische Gewicht des flüssigen Benzols.* Bei der Temperatur von $5,5^\circ$ wurde der Abstand des Benzolmeniscus von der Marke gemessen, sodann die Röhre oberhalb der Marke zerschnitten und durch Auswägen mit Hg von 0° calibrirt. Die Masse des eingeschlossenen Benzols folgte aus einer vorhergegangenen Wägung der gefüllten Röhre und einer Wägung der leeren. Die Reduction auf den leeren Raum ist angebracht. Es ergab sich aus den Beobachtungen an R_a :

$$d_{5,5} = 0,88752$$

aus Beobachtungen an R_b :

$d_{4,96} = 0,88811$	$d_{7,95} = 0,88491$
$d_{5,97} = 0,88704$	$d_{9,02} = 0,88384$
$d_{6,94} = 0,88605$	$d_{9,95} = 0,88293$

Der mittlere Ausdehnungscoëfficient des flüssigen Benzols zwischen 5 und 10° ergab sich aus den Beobachtungen an R_b zu:

$$\alpha_{5-10} = 0,001168.$$

b) *Das specifische Gewicht des festen Benzols.* Ich brachte das Benzol in R_b unter beständigem Aufklopfen in geschabtem Eis zum Gefrieren. Es zeigte sich dabei im Inneren des Benzols, das zu einem hellen, klaren Kern erstarrte, eine

anscheinend hohle, von Benzoldämpfen erfüllte Spindel, die der Genauigkeit der Messungen Abbruch zu thun drohte. Nach langem Probiren gelang es die Hohlspindel zu beseitigen, indem ich das Benzol von Centimeter zu Centimeter von unten herauf gefrieren liess. Dann wurde das Röhrchen aus dem Eis herausgehoben, in ein Becherglas, das mit Kühlwasser von 0° gefüllt war, gestellt, und eine Glasscala dicht am engen Röhrchen befestigt. Nachdem die Temperatur des Wassers 10 Minuten constant gehalten war, wurde der Abstand des Meniscus vom Diamantstrich abgelesen. Nun setzte ich das Röhrchen der Luft so lange aus, bis ich sicher war, dass das am Glase anliegende Benzol abgethaugt war. Dann wurde das Röhrchen sammt Scala in vorher präparirtes Kühlwasser von etwas höherer Temperatur gesetzt, das Benzol wieder langsam zum Gefrieren gebracht und der Abstand des Benzolmeniscus vom Diamantstrich abgelesen. Nach Beendigung dieser Versuche folgte wieder eine Calibrirung der Röhre mit Hg.

Die Versuche bei $0, 2, 3$ und 4° ergaben für die Dichten:

$$d_0 = 1,01084 \quad d_2 = 1,00863 \quad d_3 = 1,00707 \quad d_4 = 1,00619$$

und hieraus durch Extrapolation:

$$d_{5,5} = 1,004875.$$

Der Ausdehnungscoefficient des festen Benzols zwischen 0 und 4° ist nach obigen Zahlen:

$$\alpha_{0-4} = 0,0,871.$$

3. Das specifische Volumen des flüssigen und des festen Benzols bei $5,5$. Lege ich das Maasssystem der mechanischen Wärmetheorie zu Grunde, so ergibt sich als das specifische Volumen des flüssigen Benzols bei $5,5^{\circ}$ der Werth:

$$\sigma = 0,00112674,$$

als das specifische Volumen des festen Benzols bei $5,5^{\circ}$ der Werth:

$$\tau = 0,0,99515.$$

Daher:

$$\sigma - \tau = 0,0,13159.$$

4. Die Werthe für dT/dp . Setzen wir obigen Werth für $\sigma - \tau$ in die Clausius'sche Formel:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(\sigma - \tau)}{E \cdot r'} \times 10333 \frac{\text{kg}}{\text{qm}}$$

ein und benutzen für r' den früher gefundenen Werth $r' = 30,182$, so ergibt sich:

$$\frac{dT}{dp} = 0,029596,$$

d. h. einer Druckzunahme um eine Atmosphäre entspricht eine Erhöhung des Schmelzpunktes um $0,0296^\circ$.

**Experimentelle Bestimmung der Aenderung des
Schmelzpunktes mit dem Druck.**

5) Der Apparat und das Material. Der Apparat, dessen ich mich bediente, um die Erhöhung des Schmelzpunktes mit dem Drucke experimentell nachzuweisen, ist in Fig. 4 schematisch dargestellt. Er bestand im wesentlichen aus folgenden Theilen:

- 1) dem Glaszylinder mit Rothgussverschluss zur Aufnahme des zu untersuchenden Benzols (1),
- 2) der Compressionspumpe (2),
- 3) der künstlichen Atmosphäre (3),
- 4) dem Luftmanometer (4).

Der starkwandige, oben plangeschliffene Glaszylinder *A* von etwa 4 cm innerem Durchmesser (vgl. Fig. 5) ist in die aussen mit Schraubengewinden versehene Fassung *B* mit Glycerin und Bleiglätte eingekittet. Auf *B* kann der Deckel *D* aufgeschraubt werden; da eine zwischen seinen Boden und den Rand von *A* gelegte Lederscheibe zur Dichtung nicht recht genügte, wurde durch Mennigekitt nachgeholfen, der vor dem Zusammensetzen auf die Schraubenwindungen von *B* aufgetragen wurde.

Der Deckel *D* trägt zunächst einen Stutzen *E* mit angelöthetem Bleirohr zur Verbindung mit der Compressionspumpe, ferner einen zweiten Stutzen *F*, der ein Schutzrohr für das Thermometer aufnimmt.

Die Druckpumpe erlaubte einen Ueberdruck von 4—5 Atmosphären herzustellen; gemessen wurde derselbe durch das sorgfältig calibrirte geschlossene Luftthermometer, dessen Angaben unter Berücksichtigung der Temperatur reducirt wurden. Bei *M* (Fig. 4) war ein Hahn zum Auslassen der Luft angebracht. Das für diese Versuche eigens aus Jenenser Glas angefertigte Thermometer war in $\frac{1}{20}^\circ$ auf der

Theilmaschine der physikalisch-technischen Reichsanstalt getheilt und mit einem von Prof. Dorn calibrierten Normalthermometer verglichen. Mit seinem unteren Theile tauchte es in Quecksilber in der Schutzhöhre; die Scalentheile ragten von etwa $4,7^{\circ}$ über die Fassung der Schutzhöhre heraus.

Ich hatte für diese Versuche nochmals 3 kg Benzol von Kahlbaum bezogen, das thiophenfrei war und schon beim ersten Ausfrieren die für reines Benzol charakteristischen wasserhellen Tafeln zeigte.

6. Die Versuche. Die Versuche gingen folgendermaassen von statten: durch eine Kältemischung wurde das gesammte Benzol im Cylinder zum Gefrieren gebracht und unter 0° abgekühlt. Darauf wurde die Kältemischung entfernt und der Cylinder der Zimmerluft, die eine Temperatur von $10-12^{\circ}$ hatte, ausgesetzt. Der Gang der Temperatur wurde am Thermometer von 3 zu 3 und später von 2 zu 2 Minuten abgelesen, bis merkliche Constanz eintrat, was bei diesem Benzol bei $5,41^{\circ}$ erfolgte. Die Hähne *Q* und *R* wurden nun geöffnet, der Hahn *M* geschlossen und die Pumpe in Thätigkeit gesetzt. Das Thermometer stieg während des Pumpens rasch an. Nachdem das Hg im geschlossenen Manometerschenkel bis zur gewünschten Höhe gestiegen ist, wird der Hahn *Q* geschlossen, und der Stand der Hg-Kuppe im geschlossenen Schenkel vermerkt, und darauf die Temperatur abgelesen. Thermometer- und Manometerstand wurden etwa von 2 zu 2 Minuten notirt.

Fiel das Quecksilber im Manometer um mehr als 3 mm (was bei einem Drucke von 5 Atmosphären einer Druckerniedrigung um 0,17 Atmosphären gleichkommt) so wurde der Druck durch die Pumpe um den Fehlbetrag erhöht.

Zeigte das Thermometer nach dem Ansteigen Constanz, so wurde bei *M* der Hahn geöffnet und dadurch der Druck plötzlich auf Atmosphärendruck verringert. Der Thermometerstand wurde wieder notirt. Es wurden im ganzen auf diese Weise vier Versuche (ein Vorversuch mit schon gebrauchtem Benzol und drei andere Versuche mit gutem Benzol) gemacht. Zur Berechnung des Druckes wurde aus den abgelesenen Ständen der Hg-Menisci im Manometer das

Mittel genommen und darnach das Volumen der Luft im geschlossenen Manometerschenkel bestimmt. Ich lasse das Schema eines Versuches vom 12. December 1889, wobei das bessere Benzol verwendet wurde, folgen.

Bei Atmosphärendruck und geöffneten Hähnen *M*, *P*, *Q* wurde abgelesen:

Abstand des Hg-Meniscus von der Marke am Manom.	Zeit	Temperatur (corr.)
31,39 cm	6 ^h 40'	5,433
—	6 41	5,418
—	6 42 ¹ / ₂	5,406
—	6 44	5,406

Hahn *M* geschlossen, die Pumpe in Thätigkeit gesetzt, darauf Hahn *Q* geschlossen.

49,95 cm	6 ^h 45 ¹ / ₂ '	5,553
50,10	6 47	5,547

Q geöffnet. Die Pumpe wieder in Thätigkeit gesetzt. Hahn *Q* geschlossen.

49,95 cm	6 ^h 48'	5,547
----------	--------------------	-------

M und *Q* geöffnet.

31,39 cm	6 ^h 49'	5,428
—	— 50 ¹ / ₂	5,407
—	— 51	5,408
—	— 54	5,407

Es ergibt sich hieraus: der mittlere Abstand des Hg-Meniscus von der Marke = 49,97 mm. Temperaturerhöhung bei Drucksteigerung 0,141°. Temperaturerniedrigung beim Nachlassen des Druckes = 0,140°.

7. Resultate der Versuche. Vergleichung der experimentellen Resultate mit den theoretischen. Ich stelle die Resultate in folgender Tabelle zusammen:

Druckänderung angegeben in:		Temperaturänderung experimentell		theoretisch
cm Hg	Atmosph.	Temp.-Erhöhung	Temp.-Erniedr.	
a. Vorversuch mit gebrauchttem Benzol:				
372,98	4,937	0,147	0,139	0,146
b. Versuche mit reinem Benzol.				
230,00	2,975	0,095	0,095	0,088
373,44	4,943	0,141	0,140	0,146
374,27	4,954	0,141	0,145	0,147

Zur Berechnung der theoretischen Schmelzpunkterhöhung benutzte ich den aus der Clausius'schen Formel hervorgehenden Werth:

$$\frac{dT}{dp} = 0.029596.$$

Berechne ich die experimentelle Schmelzpunkterhöhung bei Druckzunahme um eine Atmosphäre aus jeder der gemessenen Beobachtungen, so erhalte ich dafür die Werthe:

$$\frac{dT}{dp} = 0,02896 \quad 0,03193 \quad 0,02853 \quad 0,02907.$$

Im Mittel daraus für:

$$\frac{dT}{dp} : 0,02965.$$

Dieser auf experimentellem Wege gefundene Werth zeigt eine gute Uebereinstimmung mit dem theoretischen.

S c h l u s s.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, die Resultate meiner Untersuchungen zusammenzufassen.

Der erste Abschnitt liefert eine experimentelle Bestätigung der Kirchhoff'schen Theorie für Benzol:

1) Die Curve der Dampfdrucke über festem Benzol ist eine andere als die der Dampfdrucke über flüssigem Benzol.

2) Die beiden Curven treffen einander im Schmelzpunkte.

3) Die Differenz der Differentialquotienten der Drucke nach der Temperatur im Schmelzpunkte ist 0,524 (theoretisch 0,541).

Es haben also meine Untersuchungen die nach einer anderen Methode gemachten Beobachtungen von Ramsay und Young bestätigt, haben aber zugleich den Beweis geliefert, dass die Vorwürfe, welche die Herren Ramsay und Young Hrn. Fischer machen, dass er sich bei seinen Berechnungen einer unbrauchbaren Formel und bei seinen Beobachtungen einer unzuverlässigen Methode bedient habe, nicht zutreffen. Der Grund für die Unrichtigkeit der Fischer'schen Resultate dürfte darin zu suchen sein, dass das von Fischer verwendete Benzol nicht thiophenfrei war. Abgesehen davon, dass Fischer in seiner Abhandlung nirgends einer Prüfung

des Benzol auf Thiophen Erwähnung thut, zeigte in der That das Benzol, welches Fischer zur Bestimmung der Schmelzwärme benutzt hatte, und von dem noch eine kleine Quantität vorhanden war, einen beträchtlichen Gehalt an Thiophen, wie Hr. Prof. Döbner die Güte hatte zu constatiren.

Der zweite Abschnitt hat für Benzol auf experimentellem Wege eine genügend genaue Bestätigung der von Clausius aufgestellten Gesetze für die Zunahme der Schmelztemperatur mit der Erhöhung des Druckes geliefert.

Die Arbeit ist auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. Dorn im physikalischen Laboratorium der Universität Halle ausgeführt.

VII. *Ueber Messungen der Dielectricitätsconstanten der Dämpfe und über die Mossotti-Clausius'sche Theorie der Dielectrica;*
von Peter Lebedew.

Ueber die Dielectricitätsconstanten der Dämpfe liegen bisher nur Messungen von Klemenčič¹⁾ vor, welcher nach einer Methode gearbeitet hat, die sich als vortheilhaft für niedrigsiedende Körper erwies.

Der Zweck der nachfolgenden experimentellen Untersuchung war, eine Methode auszuarbeiten, welche sich auf Dämpfe hochsiedender Körper anwenden lassen würde, und sie an der Bestimmung der Dielectricitätsconstanten einiger Dämpfe zu prüfen.

Der Gedanke lag nahe, nach einer Beziehung zu suchen, welche die gefundenen Dielectricitätsconstanten der Dämpfe mit den bekannten Dielectricitätsconstanten derselben Körper im flüssigen Zustande verbindet: eine solche ergibt sich aus der zuerst von Mossotti, dann von Clausius auf Grundlage der Ideen Faraday's ausgearbeiteten Theorie der dielectrischen Polarisation. Unter gewissen Voraussetzungen hat Clausius die Beziehung gefunden, welche die relative Raumerfüllung der Körper mit ihrer Dielectricitätsconstante verbindet; da eine experimentelle Prüfung dieser Beziehung noch nicht vorliegt, habe ich sie an der Hand des vorliegenden Beobachtungsmaterials in der zweiten Hälfte dieser Abhandlung durchzuführen versucht.

Der experimentelle Theil umfasst:

- § 1. Die Methode.
- § 2. Die Apparate.
- § 3. Die auftretenden Fehler.
- § 4. Die Resultate der Messungen.
- § 5. Ueber mögliche Veränderungen der Methode.

1) J. Klemenčič, Wien. Ber. (2) **91**. p. 712. 1885; Exner's Rep. **21**. p. 571. 1885; Beibl. **10**. p. 109. 1886.

Der theoretische Theil (§ 6) enthält die Prüfung der Mossotti-Clausius'schen Theorie.

Es sei mir hier gestattet, Hrn. Prof. Dr. F. Kohlrausch für die Unterstützung und das Interesse, welches er meiner Arbeit stets zu Theil werden liess, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

§ 1. Die Messmethode.

Die Dielectricitätsconstanten der Dämpfe wurden aus Capacitätsmessungen ermittelt, indem zwei nahe gleiche Condensatoren miteinander verglichen wurden, von denen der eine constante Capacität hatte, während im anderen einmal Luft, das andere Mal Dampf das Dielectricum bildete.

Bezeichnen wir durch C' resp. C'' die Capacitäten des zweiten Condensators, wenn dieser mit Luft, resp. Dampf gefüllt ist, und durch K' resp. K'' die Dielectricitätsconstanten der Luft, resp. des Dampfes, so ist:

$$(1) \quad \frac{K''}{K'} = \frac{C''}{C'}.$$

Das Verhältniss der Condensatorcapacitäten wurde nach einer abgeänderten Methode von Hopkinson¹⁾ bestimmt.

Es wurde in folgender Weise verfahren (vgl. Fig. 1).

Die inneren Belegungen der Condensatoren, welche dauernd miteinander und mit dem Electrometer verbunden sind, werden zur Erde abgeleitet und dann die äusseren Belegungen zu den Potentialen $+(V_1 + A')$ resp. $-(V_2)$ geladen; hierin bedeuten V_1 und V_2 die Potentiale der beiden Batteriezweige B_1 und B_2 und A' diejenige electromotorische Kraft, welche dem (+)Zweige durch Einschalten einer entsprechenden Strecke des Widerstandes, durch welchen ein Hülfelement N geschlossen ist, hinzugefügt wird.

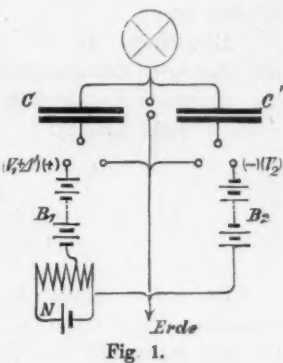


Fig. 1.

¹⁾ Hopkinson, Proc. Roy. Soc. of Lond. 26. p. 298. 1877; Beib.¹ 1. p. 565. 1877.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLIV.

Hierauf wird die Erdleitung zu den inneren Belegungen unterbrochen und dann jede äussere Belegung von der Batterie getrennt und zur Erde abgeleitet: dann wird das Electrometer im allgemeinen einen Ausschlag geben.

Wählen wir A' so, dass das Electrometer in Ruhe bleibt, so sind die Electricitätsmengen, welche in beiden Condensatoren (mit den Capacitäten C und C') inducirt waren, einander entgegengesetzt gleich:

$$(2) \quad \begin{aligned} C(V_1 + A') - C'V_2 &= 0, \\ \frac{C'}{C} &= \frac{V_1 + A'}{V_2}. \end{aligned}$$

Aus zwei beobachteten Ausschlägen des Electrometers für A'_1 und A'_2 lässt sich A' in bekannter Weise interpoliren.

Da es bei den Messungen der Dielectricitätsconstanten der Dämpfe darauf ankommt, das Verhältniss (2) bis auf Bruchtheile von einem Zehntausendstel zu ermitteln und eine solche Constanz der Batterie für eine mehrstündige Versuchsdauer nicht voraussetzen ist, so ist es nothwendig, die Batteriezweige zu vertauschen, um von den Schwankungen ihrer electromotorischen Kraft unabhängig zu sein, was bei annähernder Gleichheit der Zweige und der Condensatoren bequem ausführbar ist.

Bezeichnen wir mit A'_+ resp. A'_- die dem (+) Zweige der Batterie hinzugefügten electromotorischen Kräfte, wenn der constante Condensator C positiv, resp. negativ geladen wird, so folgt aus (2):

$$(3) \quad \begin{aligned} \frac{C'}{C} &= \frac{V_1 + A'_+}{V_2} = \frac{V_2}{V_1 + A'_-}, \\ \left(\frac{C'}{C}\right)^2 &= \frac{V_1 + A'_+}{V_1 + A'_-}. \end{aligned}$$

Bei jeder Füllung des Condensators müssen für die Bestimmung der Werthe A'_+ und A'_- je zwei Ablesungen und für den Nullpunkt des Electrometers eine gemacht werden. Will man sich von zufälligen Einstellungsfehlern des Electrometers befreien, so muss man die Beobachtungsreihe wiederholen; da bei starker Schwankung der Zimmertemperatur der Nullpunkt des empfindlichen Electrometers langsam wandert und das Verhältniss der Batteriezweige sich stetig verändert,

ist es zweckmässig, die Beobachtungsreihe in umgekehrter Folge zu wiederholen; waren die Ablesungen in gleichen Zeitintervallen gemacht, so fallen die durch allmähliche zeitliche Veränderungen der Batterien und des Electrometers auftretenden Fehler heraus. Bei den angestellten Versuchen gab eine zweimalige Wiederholung der beschriebenen Doppelreihe 20 Einzelablesungen, aus denen die Grössen A'_+ und A'_- berechnet wurden.

Ist der variable Condensator mit Luft gefüllt, so ist seine Capacität C' , wie sie sich aus den Grössen C , V_1 und A'_+ und A'_- nach (3) ergibt. Ist er mit Dampf gefüllt, so ist seine Capacität C'' und die entsprechenden Grössen C , V_1 und A''_+ und A''_- . Das gesuchte Verhältniss (1) lässt sich demnach schreiben:

$$(4) \quad \frac{K''}{K'} = \frac{C''}{C'} = + \sqrt{\frac{(V_1 + A''_+)(V_1 + A''_-)}{(V_1 + A'_+)(V_1 + A'_-)}}.$$

Berücksichtigen wir, dass in (4) V_1 gross ist gegenüber den anderen Grössen, so folgt die Beziehung:

$$(5) \quad K'' = K' \left[1 + \frac{(A''_+ - A''_-) - (A'_+ - A'_-)}{2 V_1} \right].$$

Hierin ist die auf den leeren Raum = 1 bezogene Dielectricitätsconstante der Luft K' aus den Messungen von Boltzmann¹⁾ und Klemenčič²⁾ bekannt.

Als Einheit der electromotorischen Kraft diene ein Normalelement der Batterie; dann ist das Potential $V_1 = n$, wo n die Anzahl der Elemente des Batteriezweiges bedeutet.

§ 2. Die Apparate.

1) Die Versuchsanordnung und die Wippe. Die bei den Capacitätsmessungen vorkommenden Umschaltungen wurden von einer Wippe besorgt, welche in Fig. 2 schematisch dargestellt ist.

In ein leichtes Brettchen, dessen Länge ca. 27 cm beträgt, und welches an einer harten Feder R befestigt ist, sind mit Schellack isolirt, die Platinstifte P_1 , P_2 , S_1 und S_2 eingesetzt, die paarweise miteinander und durch feine biegsame Leiter L_1

1) L. Boltzmann, Wien. Ber. (2) 69. p. 812. 1874; Pogg. Ann. 155. p. 403. 1875; G. Wiedemann, Electr. 2. p. 50. 1883.

2) J. Klemenčič, l. c. p. 736.

und L_2 mit den äusseren Belegungen der Condensatoren C_1 und C_2 verbunden sind; der Metallstift T ist durch den biegsamen Leiter L_3 zur Erde abgeleitet.

Das Brettchen kann in die Lage $\alpha\alpha$ gebracht werden und wird dort durch eine Hemmung (die in der Figur weggelassen

ist) festgehalten; ein leiser Druck löst die Hemmung und das

Brettchen schwingt in die Lage $\beta\beta$ und schnappt dort ein.

Bringt man das Brettchen in die Lage $\alpha\alpha$, nachdem man die Feder F nach F' gebracht hat, so werden die äusseren Belegungen der Condensatoren C_1 resp. C_2 durch L_1 resp.

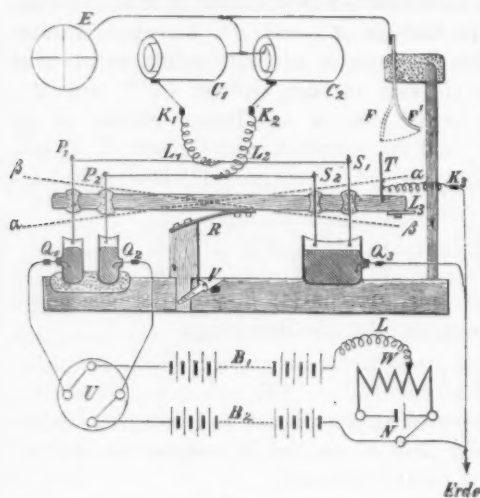


Fig. 2.

L_2 , P_1 resp. P_2 , die durch Schellack isolirten Quecksilbernapfchen Q_1 resp. Q_2 und durch den Umschalter U mit den Batteriezweigen B_1 resp. B_2 verbunden; die inneren Belegungen und das Electrometer E werden durch die Feder F , den Stift T und die Leitung L_3 zur Erde abgeleitet.

Lässt man das Brettchen nach $\beta\beta$ hinüberschwingen, so tritt in der Nähe der Gleichgewichtslage Folgendes ein: zuerst werden die inneren Belegungen mit dem Electrometer von der Erde getrennt dadurch, dass die Feder F den Stift T verlässt und in die Lage F' hinausschwingt; dann werden die äusseren Belegungen von der Batterie getrennt und schliesslich durch die Stifte S_1 und S_2 und durch den Quecksilbernapf Q_3 zur Erde abgeleitet. Das Brettchen schwingt weiter und schnappt in der Lage $\beta\beta$ ein.

Der Umschalter U gestattet die Batteriezweige B_1 und B_2 miteinander auszuwechseln. Durch Abzweigen eines durch einen

grossen Widerstand W geschlossenen Normalelementes N konnte das Potential des Zweiges B_1 um Bruchtheile eines Elementes verändert werden.

Das Brettchen der Wippe machte 14 ganze Schwingungen in 1 Sec. bei einer ersten Amplitude von 25 mm; die beschriebene Umschaltung ging bei einer Verschiebung um 3 mm vor sich und die Umschaltung dauerte weniger als 0,002 Sec.

Durch Lösen der Schraube V und der Klemmen K_1 , K_2 und K_3 konnte das Brettchen behufs Reinigung der Wippe entfernt werden.

2) Der Dampfcondensator (Fig. 3). Die Flüssigkeit, deren Dampf untersucht werden sollte, befand sich in einem Tropfgefäße *T*, welches mittelst der Quecksilberdichtung *Q* auf dem Rohre *R* aufsaß; die Flüssigkeit tropfte in die Glasröhre *R* und gelangte so in das Messingrohr *W* ($d = 2,5$ cm, $l = 60$ cm), welches, nach E. Wiedemann¹⁾, mit Kupferspähen gefüllt war;

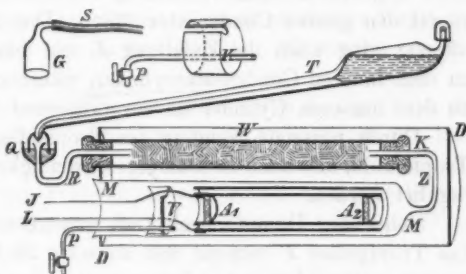


Fig. 3.

sowohl das Rohr *W*, als auch der Glasmantel *M*, in welchem sich der Condensator befand, wurden durch den Dampfmantel *DD* auf eine (durch drei Thermometer controlirte) Temperatur von 100° C. oder 125° C. erhitzt; im ersten Falle diente Wasser, im zweiten Amylalkohol als Heizflüssigkeit.

In W verdampfte die zu untersuchende Flüssigkeit und ihr Dampf erwärmte sich bis zu der Temperatur des Bades; durch das Zuleitungsrohr Z , welches mittelst eines Kautschukstopfens K im Rohre W befestigt war, gelangte der Dampf in den Glasmantel $M.M.$, wo sich der Condensator befand.

Der Condensator bestand aus zwei concentrischen, stark vernickelten Messingröhren (äusserer Durchmesser des inneren

1) E. Wiedemann, Pogg. Ann. 157. p. 3. 1876.

$d_1 = 2,5$ cm, innerer Durchmesser des äusseren $d_2 = 2,9$ cm, Länge $l = 49$ cm), welche durch vier Quarzplättchen voneinander isolirt waren: diese Quarzplättchen waren nach Tegetmeier und Warburg¹⁾ parallel zur optischen Axe geschnitten.

Da das innere Rohr durch zwei Asbestpfropfen A_1 und A_2 geschlossen und das Lumen zwischen dem äusseren und dem Glasmantel durch Watte ausgefüllt war, musste der Dampf zwischen den Condensatorbelegungen strömen.

Damit die Dämpfe, welche erheblich schwerer sind als Luft, nicht nur den unteren Theil des Condensators füllen, wurde eine Messingvorlage V verwendet (sie ist in Fig. 3 oben vergrössert perspectivisch dargestellt); ist das Rohr P durch einen Hahn geschlossen, so kann der Dampf nur durch die oben angebrachte Austrittsöffnung entweichen und muss also zuerst den ganzen Condensator füllen. Durch diese Austrittsöffnung ging auch die Zuleitung J , ein harter Kupferdraht, zu dem inneren Condensatorcylinder, während die Zuleitung L zu dem äusseren Cylinder an der Glaswand lag.

Durch passende Neigung des Tropfgefässes T konnte die Tropfenzahl, also auch die Dampfgeschwindigkeit im Condensator regulirt werden.

Sollte der Dampf durch Luft ersetzt werden, so wurde das Tropfgefäss T entfernt und an seine Stelle die Glocke G gesetzt, welche durch den Schlauch S und zwischengeschaltete Filtrir- und Trockenapparate mit einem Luftgasometer in Verbindung stand: ein constanter Luftstrom konnte beliebig lange durchgeleitet werden und durch das Rohr P wurden mittelst einer Saugpumpe die schwereren Dämpfe abgesaugt.

3) Der Vergleichscondensator war ein Luftcondensator und bestand aus zwei concentrischen Messingröhren, deren Durchmesser dieselben waren, wie bei dem Dampfcondensator; das äussere Rohr war jedoch länger ($L = 60$ cm), das innere hingegen kürzer ($l = 45$ cm) und war vom ersten durch Schellackplättchen isolirt. Im inneren Cylinder befand sich eine Messingröhre (Durchmesser $d = 2$ cm), welche mehr oder weniger herausgezogen werden konnte; dadurch konnte die Capacität dieses Vergleichscondensators etwas verändert werden.

1) F. Tegetmeier u. E. Warburg, Wied. Ann. **32**, p. 444. 1887.

Vor Beginn der Versuche wurde derselbe so regulirt, dass seine Capacität um wenige Tausendstel grösser war, als die des Dampfcondensators, wenn letzterer mit Luft und kleiner, wenn er mit Dampf gefüllt war.

4) Die zwei Batterieen bestanden aus je 100 Clark-elementen. 190 davon waren nach dem Modell von Hrn. Prof. Quincke¹⁾ hergestellt; jedes Element hatte einen Widerstand von 100 bis 130 Ohm, sodass jeder Batteriezweig einen inneren Widerstand von 10000 bis 13000 Ohm aufwies.

10 Elemente hatten die übliche grössere Form und konnten einzeln mit dem geschlossenen Normalelement nach der Compensationsmethode electrometrisch verglichen werden.

In derselben Weise wurden dann je 10 Elemente der Batterie mit den 10 calibrierten Elementen verglichen.

Die relative Aenderung der electromotorischen Kraft der Batterietheile belief sich in drei Monaten auf weniger als fünf Tausendstel.

5) Das Normalelement, auf welches die Spannung der Batterie zurückgeführt wurde, war ein Clarkelement von kleinem inneren Widerstande; es wurde während der Versuchsdauer durch einen Widerstand von 10000 Ohm geschlossen, was die electromotorische Kraft in keiner merklichen Weise beeinflusste.

Im Verlaufe der Untersuchung war das Element im ganzen nicht weniger als 100 Stunden geschlossen und zeigte zum Schlusse eine Abnahme von weniger als fünf Tausendstel, ein Betrag, um welchen sich auch die nichtgeschlossenen Elemente gegeneinander verändert hatten.

Ein Umschalter gestattete den einen oder den anderen Pol des Elementes zur Erde abzuleiten; durch einen Stöpsel konnte eine passende electromotorische Kraft abgezweigt werden.

6) Das Electrometer war ein Mascart'sches, dessen Nadel durch eine Trockensäule geladen wurde und dessen eines Quadrantenpaar zur Erde abgeleitet war.

Für ein Clarkelement gab das Electrometer einen einseitigen Ausschlag von über 600 Scalentheilen. Bei Conden-

1) G. Quincke, Verhandl. d. Naturforschervers. zu Bremen. Abth 2. p. 53. Leipzig 1890.

satorladungen gab eine Differenz von 0,1 Element des ladenden Batteriezweiges einen Ausschlag von 20 bis 25 Scalentheilen; somit war eine Aenderung der Capacität um weniger wie 0,0001 nachweisbar.

Die Zuleitungen zum Electrometer und zur Wippe befanden sich in metallischen, zur Erde abgeleiteten Hüllen.

7) Ein Schaltbrett bestand aus Quecksilbernäpfchen, welche auf Schellackstäbchen standen; es gestattete, die gewünschten Verbindungen (vgl. § 3) rasch und sicher herzustellen.

8) Bei den Thermometern, welche die Temperatur des Dampfbades angaben, wurden die Siedepunkte bestimmt.

9) Das Barometer war ein Fortin'sches.

§ 3. Die Fehlerquellen und ihre Untersuchung.

Die zu messende „Electrisirungszahl“ der Dämpfe betrug $(K'' - 1) < 0,01$ und deshalb erschien die Bestimmung der Condensatorcapacität bis auf $\pm 0,0_1$ als erwünscht. Eine entsprechende Empfindlichkeit der Messung lässt sich durch Vergrößerung des ladenden Potentials einerseits und durch gesteigerte Empfindlichkeit des Electrometers andererseits erreichen; die auftretenden Fehlerquellen können jedoch die angestrebte Genauigkeit erheblich beeinträchtigen und müssen deshalb sorgfältig untersucht werden.

Die Fehlerquellen zerfallen in: 1) zufällige, 2) Isolationsstörungen, 3) zeitlich-veränderliche und 4) constante.

1) Zufällige Fehler.

a. Die Ablesungsfehler (Electrometer, Thermometer und Barometer); sie waren bei den gemachten Untersuchungen weit unter der geforderten Fehlergrenze und konnten keinen Einfluss ausüben.

b. Die Verunreinigung der verwendeten Flüssigkeiten konnte nur minimal sein; ihr Luftgehalt würde auch keinen wesentlichen Einfluss ausüben können.

c. Eine Erschütterung der Batterie oder der Condensatoren kann erhebliche Störungen verursachen und muss deshalb sorgfältig vermieden werden.

d. Die Oberfläche des Quecksilbers in den Näpfen

der Wippe musste immer blank sein; bei unreiner Oberfläche gab das Electrometer unbestimmt veränderliche Einstellungen.

2) Isolationsstörungen, soweit sie nicht den Dampfcondensator betrafen, konnten immer nur zufällige sein. Im Dampfcondensator hing die Isolation von dem durchgeleiteten Dampfe ab: während in Luft die Ladung minutenlang ohne Verlust gehalten wurde, ist es mir nicht gelungen, bei Wasserdampf eine genügende Isolation herzustellen (stundenlanges Kochen der Quarzblättchen in destillirtem Wasser hatte nur wenig Erfolg). Die Dämpfe von Benzol, Toluol und Aethyläther zeigten keinen merklichen Einfluss auf die Isolation, hingegen die anderen untersuchten Dämpfe in verschiedenem Maasse.

Welchen Einfluss diese Isolationsstörungen auf das Resultat ausüben, wird weiter unten erörtert; hier sollen ihre Untersuchungen besprochen werden.

a. Die Isolation der Zuleitungen, der inneren Belegungen und des Electrometers für kleinere Spannungen wurde dadurch geprüft, dass man, nachdem die äusseren Condensatorbelegungen zur Erde abgeleitet waren, durch Berühren der Feder *F* (siehe Fig. 2) mit dem Finger, das System auf ca. $\frac{1}{2}$ Volt lud und die Abnahme des Ausschlages des Electrometers beobachtete.

b. Die Isolation der Condensatoren gegen hohe Spannungen (ca. 150 Volt) wurde untersucht, indem man die inneren Belegungen zur Erde ableitete, die äusseren mit der Batterie verband und dann die inneren von der Erde isolirte: die Nadel des Electrometers musste bei vollkommener Isolation in Ruhe bleiben; andernfalls begann die Nadel sich zu bewegen und ging nach einiger Zeit über die Scala. Damit bei der Capacitätsbestimmung während der Umschaltung durch die Wippe (also in 0,002 Sec.) das Electrometer durch Leitung einen Ausschlag von weniger als 1 Scalenth. bekam, musste bei diesem Versuche der Gang der Nadel weniger als 1 Scalenth. in 0,002 Secunden oder weniger als 500 Scalenth. pro Secunde sein, was auch immer erfüllt war.

c. Die Isolation der äusseren Condensatorbelegungen gegen die Erde sollte so gut sein, dass die Verbindung mit der Batterie die electromotorische Kraft der letzteren um weniger als

0,0₃1 ihres Gesamtbetrages, oder, bei 100 Elementen, um weniger als 0,01 Element beeinflusst. Dazu wurden die beiden Batteriezweige durch ein Verbindungsstück mit gleichnamigen Polen gegeneinander geschaltet; der freie Pol der einen Batterie wurde zur Erde abgeleitet, der der anderen mit dem Electrometer verbunden: das Electrometer gab einen constanten Ausschlag, der von der Ungleichheit der beiden Battereien herrührte (weniger als 0,2 Element); wurde nun das Verbindungsstück beider Battereien mit der äusseren Belegung eines Condensators verbunden und beeinträchtigte dies die Spannung der zur Erde abgeleiteten Batterie, so änderte sich dementsprechend der Ausschlag des Electrometers. Es wurde immer gefunden, dass der Normalcondensator keinen Einfluss ausübte und der Dampfcondensator einen solchen von weniger wie 0,002 Element.

3) Fehler, welche durch zeitliche Veränderungen der Apparate hervorgebracht werden. Hierher gehören alle Aenderungen, welche durch nicht weiter controlirbare Ursachen hervorgebracht werden und während einer Versuchsdauer von 3¹/₂ bis 4 Stunden vor sich gehen.

a. Wie die Aenderung der electromotorischen Kraft der Batteriezweige und die Verschiebung des Nullpunktes des Electrometers durch passende Anordnung der Beobachtungen eliminirt werden, ist in § 1 besprochen.

b. Die Schwankungen der electromotorischen Kraft des Normalelementes wurden controlirt, indem das letztere nach der electrometrischen Compensationsmethode mit zwei willkürlich gewählten Elementen der Batterie während der Versuchsdauer mehrmals verglichen wurde; die Schwankungen standen unterhalb der Beobachtungsfehler (ca. 0,002).

c. Durch Schwankungen der Temperatur des Dampfbades wird die Capacität des Dampfcondensators, welcher sich ungleich ausdehnen kann, verändert; die Versuche ergaben für das Intervall von 20° C. bis 100° C. eine Capacitätsänderung von 0,0₄5 pro 1° C. Da die Temperatur gewöhnlich nur um wenige Zehntelgrad schwankte, so war dieser Fehler zu vernachlässigen. Ein directer Einfluss der Schwankung des Luftdruckes auf die Dichte des untersuchten Dampfes ist zu vernachlässigen.

d. Vergleicht man verschiedene Capacitätsbestimmungen einer Versuchsreihe, so findet man Abweichungen durchschnittlich von $\pm 0,0,2$, was sich zum Theil durch starke Schwankungen der Zimmertemperatur, welchen der Normalcondensator ausgesetzt war, erklären lässt. Um den Apparat nicht erheblich complicirter zu machen, musste ich auf ein Bad für den Normalcondensator verzichten.

Noch grössere Schwankungen, über $\pm 0,001$, wie sie bei Aethylformiat und Aethylpropionat vorkamen, müssen als zufällige angesehen werden.

4) Constante Fehlerquellen. Hierunter lassen sich diejenigen Fehlerquellen zusammenfassen, welche den Apparaten eigen sind und sich nicht eliminiren lassen. Von diesen hat Klemenčič¹⁾ besonders hervorgehoben: 1) die Absorption der Dämpfe durch die Metallbelegungen des Condensators, wodurch die Entfernung zwischen diesen verkleinert wird und 2) das constante, von dem Dielectricum des Condensators unabhängige Inductionsvermögen des Isolationsmittels, welches die beiden Belegungen an gewissen Stellen trennt. Bei meinen Versuchen war die Temperatur mindestens 20° C. höher als der Siedepunkt der untersuchten Flüssigkeit und die Entfernung der Condensatorbelegungen ca. 2 mm; andererseits waren die Quarzplättchen so klein gewählt, dass sie weniger als ein Tausendstel des Zwischenraumes zwischen den Condensatorbelegungen einnahmen. Diese Fehlerquellen wären also zu vernachlässigen. Ausser diesen treten noch zwei andere auf.

a. Bei der Verdrängung des Dampfes durch Luft (oder umgekehrt) lässt es sich nicht vermeiden, dass der Dampf (resp. Luft) in kleineren Quantitäten zurückbleibt, welcher Fehler die Dielectricitätsconstante zu klein ausfallen lässt.

Bei den Versuchen wurde vor Beginn der Messungen das 30 bis 100-fache Volumen des Vorwärmers *W* (siehe Fig. 3) von Luft (resp. Dampf) durchgeleitet, und es wurde angenommen, dass dann die Verunreinigung weniger als 1 Proc. betrug.

b. Die grösste Fehlerquelle war jedoch die für einige Dämpfe mangelhafte Isolation des Dampfcondensators. Die durch Leitung während der Umschaltung auf die inneren Be-

1) J. Klemenčič, l. c. p. 720.

legungen übergehende Electricitätsmenge war verhältnissmässig wenig störend; da jedoch die Leitung eine electrolytische war, trat nach der Entladung Polarisation auf und beeinflusste die Ausschläge des Electrometers: die Nadel stellte sich nicht fest ein, sondern verschob sich langsam. Bei Benzol, Toluol und Aethyläther waren diese Verschiebungen unmerklich, bei den anderen Dämpfen lagen sie unter 5 Scalenth. in 30 Secunden, während welcher Zeit die Einstellung des Electrometers abgelesen wurde; dadurch wurde die Capacität des Dampfcondensators um weniger als 0,0₂ unsicher bestimmt.

Bei Aethylpropionat waren die Einstellungen des Electrometers unsicherer; bei Wasserdampf waren die Schwankungen der Electrometerausschläge so gross, dass keine Messung gemacht werden konnte.

Die Vermeidung dieser Fehlerquelle würde sich jedoch (vgl. § 5) nur durch wesentliche Umänderungen des Dampfcondensators erzielen lassen.

§ 4. Die Dielectricitätsconstanten einiger Dämpfe.

Die Flüssigkeiten, deren Dämpfe untersucht wurden, waren von C. F. Kahlbaum in Berlin bezogen; die mit einem Sternchen * bezeichneten dienten früher Hrn. Tereschin für seine Untersuchungen, die anderen waren frisch geliefert.

Die Messungen ergaben das Verhältniss der Dielectricitätsconstante des Dampfes zu der der Luft bei der Temperatur des Dampfcondensators und dem herrschenden Luftdrucke.

Die Dielectricitätsconstante K' der Luft ist nach Boltzmann¹⁾ und Klemenčič²⁾ $K' = 1,0_{,59}$ bei 760 mm und 0° C.; beachtet man, dass die Grösse $(K - 1)$ der Dichte des Gases proportional ist, so ergibt sich die Dielectricitätsconstante der Luft bei 760 mm

bei 0° C.	$K' = 1,0_{,59},$
„ 100 „	„ $= 1,0_{,43},$
„ 120 „	„ $= 1,0_{,41}.$
„ 126 „	„ $= 1,0_{,40}.$

1) L. Boltzmann, l. c. p. 812.

2) J. Klemenčič l. c. p. 786.

Mit Hülfe dieser Werthe für Luft wurden die Dielectricitätsconstanten der Dämpfe berechnet und auf 760 mm Druck reducirt.

Als Beispiel mögen hier zwei Beobachtungsreihen aus der Versuchsreihe Nr. 14 angeführt werden. In der nachfolgenden Tabelle bedeuten: R' die Ruhelage des Electrometers, E_1' , E_2' , E_3' und E_4' seine Einstellungen nach der Entladung der Condensatoren, welche den electromotorischen Zusatzkräften Δ'_{1+} , Δ'_{1-} , Δ'_{2+} und Δ'_{2-} entsprechen (vgl. § 1); aus diesen können dann die Grössen Δ'_+ und Δ'_- interpolirt werden. Das gleiche gilt auch für die doppeltgestrichelten Werthe.

Luft. $T = 100^\circ \text{C}$. $B = 764 \text{ mm}$.

	R'	Δ'_{1+}	E_1'	Δ'_{1-}	E_2'	Δ'_{2+}	E_3'	Δ'_{2-}	E_4'
4 ^b 45 ^m	474	$\pm 0,0$	472	+0,3	476	+0,1	451	+0,4	451
4 55	76	"	73	"	77	"	49	"	53
4 56	78	"	76	"	81	"	54	"	58
5 04	81	"	81	"	81	"	53	"	62
Mittelw.	477	$\pm 0,0$	475	+0,3	479	+0,1	452	+0,4	456

Aethylalkohol. $T = 100^\circ \text{C}$. $B = 764 \text{ mm}$.

	R''	Δ''_{1+}	E_1''	Δ''_{1-}	E_2''	Δ''_{2+}	E_3''	Δ''_{2-}	E_4''
6 ^b 04 ^m	492	+0,5	511	-0,2	478	+0,6	492	-0,3	501
6 13	95	"	12	"	84	"	92	"	04
6 14	95	"	14	"	80	"	91	"	05
6 22	97	"	15	"	82	"	92	"	07
Mittelw.	495	+0,5	513	-0,2	481	+0,6	492	-0,3	504

(Die Pfeile geben die Reihenfolge der Beobachtungen an).

Es ergeben sich:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Aus } E_1' \text{ und } E_3' & \Delta'_+ = -0,009, \\
 \text{" } E_2' \text{ " } E_4' & \Delta'_- = +0,309, \\
 \text{" } E_1'' \text{ " } E_3'' & \Delta''_+ = +0,586, \\
 \text{" } E_2'' \text{ " } E_4'' & \Delta''_- = -0,261.
 \end{array}$$

Nach der Formel (5) lässt sich die Dielectricitätsconstante K'' des Dampfes berechnen, indem wir $K' = 1,0,43$ setzen und berücksichtigen, dass die Anzahl der Elemente des ladenden Batteriezwiges $n = 90$ war:

$$K'' = K' \left(1 + \frac{(\Delta'' + - \Delta'' -) - (\Delta' + - \Delta' -)}{2\pi} \right)$$

$$= 1,0343 \left(1 + \frac{+ 0,847 + 0,318}{180} \right),$$

$$K'' = 1,00690.$$

Berücksichtigen wir, dass bei Gasen die Grösse $(K - 1)$ dem Drucke direct proportional ist, und dass während des Versuches der Luftdruck $B = 764$ mm war, so ergibt sich die Dielectricitätsconstante des Aethylalkoholdampfes für 760 mm und 100°C. :

$$K = 1,00686 \text{ oder abgerundet } K = 1,0069.$$

Eine „grosse“ Versuchsreihe umfasste fünf abwechselnde Füllungen des Dampfcondensators mit: Luft—Dampf—Luft—Dampf—Luft. Die vier Differenzen der Capacitäten ergeben vier Werthe für die Dielectricitätsconstante, welche in den Columnen I, II, III, IV angegeben sind.

In der Tabelle bedeutet N die Ordnungsnummer der Versuchsreihe, und K den Mittelwerth der Dielectricitätsconstante für die Versuchstemperatur T .

Tabelle I.

Die Dielectricitätsconstanten der Dämpfe bei 760 mm.

N		T	I	II	III	IV	K
4	Benzol	100	1,0030	1,0028	1,0028	1,0026	1,0027
8	"	"	27	27	26	26	
7	"	"	28	27	—	—	
18	Toluol	126	1,0044	1,0043	—	—	1,0043
1	Aethyläther . .	100	1,0045	1,0044	1,0046	1,0046	1,0045
13	"	"	43	42	46	45	
15	"	"	45	44	46	—	
6	*Methylalkohol .	100	1,0056	1,0057	1,0057	1,0057	1,0057
5	"	"	58	57	—	—	
14	Aethylalkohol .	100	1,0069	1,0065	1,0067	1,0067	1,0065
2	"	"	62	59	—	—	
3	"	"	60	60	—	—	
11	"	"	69	69	—	—	
10	*Methylformiat .	100	1,0071	1,0068	1,0069	1,0069	1,0069
9	*Aethylformiat .	100	1,0083	1,0090	1,0083	1,0076	1,0083
12	*Methylacetat . .	100	1,0073	1,0072	—	—	1,0073
16	*Aethylpropionat	119	1,0151	1,0136	—	—	1,0140
17	"	122	146	127	—	—	

Für Aethyläther fand Klemenčič¹⁾ bei 0° C. und 760 mm $K = 1,0074$, während aus meinen Versuchen $K = 1,0061$ folgen würde.

Trotz aller Bemühungen gelang es mir nicht, die Dielectricitätsconstante des Wasserdampfes zu bestimmen, da in seiner Gegenwart die Quarzisolations des Dampfcondensators bei 125° C. versagte. Aus Vorversuchen, welche in einem Luftbade von über 160° C. ausgeführt waren, ergab sich für Wasserdampf $K = 1,001$; dieser Werth ist jedoch nur als Angabe der Grössenordnung aufzufassen.

§ 5. Ueber Messungen der Dielectricitätsconstanten von Dämpfen.

Die gewonnenen Erfahrungen über die ausgearbeitete Methode lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

a. Die angewandte Methode hat den Vortheil, frei von den Capacitäten und den Rückständen der Zuleitungen und der Wippe zu sein; mit den angewandten Hilfsmitteln gibt sie eine Genauigkeit der Einzelmessung von $\pm 0,01$.

b. Die kleinen Schwankungen der Capacität des Normalcondensators, welche von den Veränderungen der Zimmertemperatur herrühren, würden sich vermeiden lassen, wenn man den Normalcondensator im Dampfmantel, in welchem sich der Dampfcondensator befindet, aufstellt.

c. Um die störenden Einflüsse der Polarisation im Dampfcondensator zu vermeiden, würde man die Isolationsfüsschen, auf welchen die innere Belegung ruht, nicht auf die äussere Belegung, sondern auf Metallplättchen stützen, welche zur Erde abgeleitet sind: dann kann bei der Ladung keine Electricität von der äusseren Belegung auf die innere übergehen und die Polarisation ist ausgeschlossen.

d. Bei der Anwendung eines frei in die Atmosphäre mündenden Dampfcondensators kann die Dielectricitätsconstante des Dampfes mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02$ bestimmt werden; diese Methode kann in den Fällen geboten sein, wo die Isolation aus irgend welchen Gründen nicht in dem heissen Dampfraum angebracht werden könnte und die

1) J. Klemenčič, l. c. p. 757.

mechanische Verbindung der beiden Condensatorbelegungen ausserhalb zu machen wäre. Ein geschlossener Condensator ist jedoch wegen geringerem Flüssigkeitsverbrauch und rascher Aufeinanderfolge der Messungen vorzuziehen; die Zuleitung zu der inneren Belegung kann durch ein Quarzfenster in die Hülle geführt werden.

e. Eine kleine Aenderung in der Wippe würde gestatten, die Messungen erheblich sicherer zu machen: bei der in Fig. 2 gegebenen Anordnung bleibt der Dampfcondensator dauernd in Verbindung mit dem Electrometer und beeinflusst seinen Ausschlag durch Leitung und Polarisirung während der ganzen Zeit, bis sich das Electrometer einstellt (über 30 Sec.); dieser Einfluss kann dadurch vermindert werden, dass der Dampfcondensator sofort nach Beendigung der Entladung von dem Electrometer und dem Normalcondensator getrennt wird, was durch die Wippe selbst besorgt werden kann.

§ 6. Die Prüfung der Mossotti-Clausius'schen Theorie.

Auf Grundlage der Annahme Faraday's¹⁾, dass die Dielectrica aus kugelförmigen, sich nicht berührenden leitenden Körperchen bestehen, hat Mossotti²⁾ die mathematische Theorie der dielectricischen Polarisirung entwickelt; er behandelte die Frage in derselben Weise, wie Poisson den inducirten Magnetismus behandelt hatte und leitete daraus das allgemeine Verhalten der Dielectrica ab.

Unabhängig von Mossotti ist Clausius³⁾ auf eine analoge Art der Behandlung der dielectricischen Polarisirung gekommen. Bei der speciellen Annahme, dass die leitenden Molecüle kugelförmig sind und ihr Abstand gross ist gegenüber ihrem Durchmesser, fand er die einfache Beziehung, welche die relative Raumerfüllung g [d. h. das Verhältniss des von Molecülen des Körpers wirklich eingenommenen Volumens zu

1) M. Faraday, Exp. Res. 14. Art. 1679.

2) F. O. Mossotti, Bibl. Univ. de Genève (Arch. des Sc. phys. et nat.) 6. p. 193. 1847; Memoria di mat. e di fis. della Soc. Ital. d. Sc. residente in Modena 14. (2) p. 49. 1850.

3) R. Clausius, Mechan. Wärmetheorie. Zweiter Theil; Mechan. Behandl. d. Electr. 3. p. 94. Braunschweig 1879.

dem von dem ganzen Körper eingenommenen Volumen] und die Dielectricitätsconstante K des Körpers verbindet:

$$(6) \quad g = \frac{K-1}{K+2},$$

$$(7) \quad K = \frac{1+2g}{1-g}.$$

Die Dielectricitätsconstante des Körpers ist somit nur von seiner relativen Raumerfüllung bedingt.

In etwas abweichender Herleitung finden sich diese Sätze bei G. Wiedemann¹⁾ und Poincaré.²⁾

Mascart und Joubert³⁾ behandeln die Frage, indem sie die kugelförmigen Molecüle zunächst als nichtleitende Körper von grosser Dielectricitätsconstante auffassen; für den Grenzfall, dass die Molecüle nichtleitend sind und eine ausserordentlich hohe Dielectricitätsconstante haben (oder dass sie leitend sind) ergeben sich die Beziehungen (6) und (7).

Bildet man aus (6) den Ausdruck:

$$(8) \quad \frac{d}{g} = \frac{K+2}{K-1} \cdot d = D = \text{Const.},$$

worin d die Dichtigkeit des Körpers bedeutet, bei welcher seine Dielectricitätsconstante gleich K ist, so ist das Verhältniss (d/g) für denselben Stoff eine Constante und D ist die „Maximaldichte“ des Körpers oder die Dichte seiner Molecüle. Diese Beziehung (8) wurde von Lorentz⁴⁾ angegeben und von Negreano⁵⁾ als empirische Formel vorgeschlagen.

Setzen wir nach Maxwell $K=n^2$ (worin n der Brechungsexponent für unendlich lange Wellen ist) und bilden den reciproken Werth von (8), so erhalten wir die Formeln von Lorentz⁶⁾ und Lorenz.⁷⁾

Die Beziehung (8) kann nur eine angenäherte sein, da die Voraussetzung, dass die Molecüle kugelförmig sind, in Wirk-

1) G. Wiedemann, *Lehre von der Electr.* 2. p. 12. 1883.

2) H. Poincaré, *Electricité et optique* 1. p. 41. Paris 1890.

3) E. Mascart et J. Joubert, *L'électr. et le magnet.* 1. Art. 167. Paris 1886.

4) H. Lorentz, *Wied. Ann.* 9. p. 642. 1880.

5) Negreano, *Compt. rend.* 104. p. 425. 1887; *Journ. de phys.* (2) 6. p. 569. 1887; *Beibl.* 11. p. 463. 1887.

6) H. Lorentz, *l. c.* p. 654.

7) L. Lorenz, *Wied. Ann.* 11. p. 77. 1880 u. 20. p. 19. 1883.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLIV.

lichkeit nicht zutrifft; eine Umformung, welche dieser Voraussetzung Rechnung tragen würde und den Zusammenhang der Dielectricitätsconstante des Körpers mit seiner Dichtigkeit allgemein ergäbe, lässt sich vorderhand noch nicht aufstellen, da über die Form der Molecüle nichts bekannt ist.

Die nachfolgende Prüfung der Beziehung (8) ist durchgeführt für:

- 1) Dichtigkeitsänderungen durch Druck,
- 2) " " " Wärmeausdehnung,
- 3) " " " Aggregatzustandsänderung,
- 4) die Beziehung zu den Resultaten der Gastheorie.

Es sei hier besonders hervorgehoben, dass die Beziehung (8), wie die Beobachtungen zeigen, auch für flüssige Körper angenähert gilt, obgleich die Voraussetzung der Rechnung, dass die Entfernung der Molecüle gross sei gegenüber ihrem Durchmesser, nicht erfüllt ist.

Die angeführten Dichtigkeiten d sind auf Wasser bei 4°C . bezogen und mittelst der bekannten Ausdehnungscoefficienten γ auf die Temperatur reducirt, bei welcher die Dielectricitätsconstante K beobachtet wurde. Die Grössen d und γ , soweit sie nicht bei den Beobachtern angegeben sind, wurden den Tabellen von Landolt und Börnstein (Berlin 1883) entnommen.

1) Wirkung des Druckes.

Für Gase und Dämpfe, deren Dielectricitätsconstante sich wenig von 1 unterscheidet, lässt sich die Gl. (8) schreiben:

$$(9) \quad (K - 1) = \frac{3}{D} d,$$

d. h. für Gase und Dämpfe ist die Grösse $(K - 1)$ der Dichtigkeit oder, bei constanter Temperatur, dem Drucke direct proportional.¹⁾

Dieses Gesetz wurde von Boltzmann²⁾ gefunden und von Klemenčič³⁾ bestätigt.

2) Wärmeausdehnung.

Ist die Constante D bei irgend einer Dichte des Körpers ermittelt, so lässt sich die Dielectricitätsconstante K für

1) Vgl. Adler, Wien. Anzeiger (2) 27. p. 277. 1890.

2) L. Boltzmann, l. c. p. 807.

3) J. Klemenčič, l. c. p. 736.

eine gegebene Dichte d berechnen, indem wir (8) nach K auflösen:

$$(10) \quad K = \frac{D + 2d}{D - d}.$$

Die Tabelle II enthält für einige Flüssigkeiten die bei mehreren Temperaturen beobachteten d und K . Aus einem Paar von Werthen ist D berechnet und daraus dann K für die anderen Temperaturen berechnet.

Tabelle II.

	T	d	D	K ber.	K beob.	
Benzol . . .	17,3°	0,883	2,866	—	2,336	Palaz ¹⁾
" . . .	47,3	0,841	—	2,246	2,243	"
Toluol . . .	17,2	0,867	2,772	—	2,365	"
" . . .	47,2	0,838	—	2,300	2,255	"
Vaselinöl . .	17,1	0,880	3,094	—	2,192	Fuchs ²⁾
" . . .	57,9	0,849	—	2,135	2,141	"
Alkohol . . .	25	0,8009	0,8982	—	25,7	Rosa ³⁾
" . . .	10	0,8129	—	29,6	27,5	"
Wasser . . .	25	0,9971	1,0371	—	75,7	"
" . . .	31	0,9954	—	72,6	73,7	"
" . . .	17	0,9988	—	79,2	78,7	"
" . . .	10	0,9997	—	81,2	80,2	"
" . . .	4	1,0000	—	81,8	82,3	"

Die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe ist unerwartet gut. Die grösseren Abweichungen beim Alkohol lassen sich auf beträchtliche Schwankungen des beobachteten Werthes zurückführen. Es sei noch besonders darauf hingewiesen, dass bei den ersten drei Flüssigkeiten erheblichen Dichtigkeitsänderungen nur geringe Aenderungen der Dielectricitätsconstante entsprechen, während bei Alkohol und Wasser der Verlauf ein ganz anderer ist im Einklang mit der Rechnung.

Ueber die Abhängigkeit der Dielectricitätsconstante von der Temperatur liegt noch eine Untersuchung von Cassie⁴⁾ vor: da jedoch die meisten untersuchten Körper chemisch

1) A. Palaz, *Capac. induct. spec. de quelques dié. Inauguraldiss.* Lausanne 1886; *Journ. de phys.* (2) 5. p. 370. 1885; *Beibl.* 11. p. 259. 1887.

2) V. Fuchs, *Wien. Ber.* (2) 98. p. 1240. 1889.

3) E. Rosa, *Phil. Mag.* (5) 31. p. 188. 1891. Die angeführten Werthe sind den Tafeln entnommen. Der Alkohol ist offenbar nicht wasserfrei.

4) W. Cassie, *Phil. Trans.* 181. p. 1. 1890; *Proc. Roy. Soc.* 46. p. 357. 1889, *Beibl.* 14. p. 132. 1890.

undefinirbare waren und da nur die Aenderungen der Dielectricitätsconstante angegeben sind, können diese Messungen hier nicht verwendet werden. Das gleiche gilt auch für die Versuche von Hopkinson.¹⁾

3) Aggregatzustandsänderungen.

Für Dämpfe wollen wir die Grösse $(K-1)$ nach der Formel (9) berechnen und die Constante D aus den Daten für den flüssigen Zustand entnehmen.

In der Tabelle III beziehen sich T' , K' , d' und D auf den flüssigen und T , d und $(K-1)$ auf den dampfförmigen Zustand bei 760 mm Druck.

Tabelle III.

	T'	K'	d'	D	T	d	$(K-1)$ ber.	$(K-1)$ beob.	
Wasser	14	83,7 ⁴⁾	0,999	1,04	170	0,0005	0,0014	(0,001	Lebedew ²⁾
Methylalkohol . . .	"	32,7	0,800	0,88	100	0,0010	34	0,0057	"
Aethylalkohol . . .	"	27,0	0,798	0,89	"	15	51	65	"
Methylformiat . . .	"	9,0	0,980	1,31	"	20	46	69	"
Aethylformiat . . .	"	9,1	0,916	1,26	"	24	57	83	"
Methylacetat . . .	"	7,7	0,932	1,35	"	24	53	73	"
Aethylpropionat . .	"	6,0	0,908	1,45	120	32	66	(0,0140)	"
Aethyläther	7	4,76 ⁵⁾	0,740	1,33	100	24	54	0,0045	"
"	—	—	—	—	0	33	74	74	Klemenčič ³⁾
Schwefelkohlenst. .	7	2,71	1,283	3,53	0	34	29	29	"
Toluol	17	2,36 ⁶⁾	0,867	2,77	126	29	81	43	Lebedew
Benzol	17	2,34	0,883	2,87	100	0,0025	0,0026	0,0027	"

In der Reihenfolge wenigstens stimmt die Rechnung mit der Beobachtung überein; eine bessere Uebereinstimmung ist nicht zu erwarten, da die Voraussetzungen von Clausius für den flüssigen Zustand nicht erfüllt sind. Die Rechnung zeigt in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, dass Körper, deren Dielectricitätsconstanten im flüssigen Zustande sehr gross sind, im gasförmigen Zustande oft Werthe von $(K-1)$ besitzen, welche kleiner sind als die entsprechenden Werthe derjenigen

1) Hopkinson, Wied. Electr. 2. p. 42. 1883.

2) Siehe Tabelle I.

3) J. Klemenčič, l. c. p. 754.

4) S. Tereschin, Wied. Ann. 34. p. 799. 1889.

5) G. Quincke, Wied. Ann. 19. p. 725. 1883; Wied. Electr. 4. p. 1270. 1885.

6) Siehe Tabelle II.

Körper, welche im flüssigen Zustande geringere Dielectricitätsconstanten haben.

Die sehr grosse Abweichung bei Aethylpropionat kann durch die ungenaue Messung von $(K - 1)$ bedingt sein.

4) Beziehungen zu den gastheoretischen Betrachtungen.

Den Werth der Raumerfüllung g der Gase und Dämpfe können wir aus ihren Dielectricitätsconstanten K ermitteln, indem wir die Gl. (6) vereinfacht hinreichend genau schreiben:

$$(11) \quad g = \frac{K - 1}{3}.$$

Andererseits ergibt sich der Werth der Raumerfüllung g auch aus der Zustandsgleichung von Van der Waals¹⁾ (darin ist $g = b/4$).

In der Tabelle IV sind die Werthe der Raumerfüllung $g \cdot 10^5$ für 760 mm und 0° C. angegeben.

Tabelle IV.

	$g = \frac{b}{4}$	$g = \frac{K - 1}{3}$		
	V. d. Waals	Boltzmann	Klemenčič	Lebedew
Stickoxydul . . .	48	33	39	—
Kohlensäure . . .	50	32	33	—
Aethylen . . .	56	44	55	—
Chloräthyl . . .	97	—	517	—
Schwefelkohlenstoff	82	—	97	—
Schwefl. Säure . .	62	—	318	—
Aether . . .	144	—	248	203
Alkohol . . .	93	—	—	297
Benzol . . .	128	—	—	123

Es ist ein bemerkenswerthes Resultat, dass die Grössenordnung der Raumerfüllung nach beiden Theorien die nämliche ist.

Weitere Anwendungen der Formel (6) auf die Molecularphysik finden sich in den Abhandlungen von Dorn²⁾ und von F. Exner³⁾; auch dort ist die Uebereinstimmung der Re-

1) J. van der Waals, Continuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes. Deutsch von Roth. Leipzig 1881. p. 136.

2) E. Dorn, Wied. Ann. 13. p. 378. 1881.

3) F. Exner, Wien. Ber. (2) 91. p. 850. 1885; Exn. Rep. 21. p. 446. 1885; Beibl. 9. p. 714. 1885; Journ. de Phys. (2) 5. p. 240. 1885.

sultate mit den auf anderen Wegen gefundenen eine befriedigende.

Die Ergebnisse der durchgeführten Prüfung der Mossotti-Clausius'schen Theorie der Dielectrica lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

a. Die Annahme Faraday's, dass die Molecüle electrisch leitende Körper sind, oder die von Mascart und Joubert, dass die Molecüle eine ausserordentlich hohe Dielectricitätsconstante besitzen, führen zu keinem Widerspruch mit den beobachteten Thatsachen und erklären diese in einfacher, ungezwungener Weise.

b. Die Beziehung (8) kann mit Vortheil als empirische Formel angewandt werden, welche die Dichte des Körpers und seine Dielectricitätsconstante verbindet.

Eine weitere Entwicklung der Beziehung zwischen der Raumerfüllung und der Dielectricitätsconstante der Körper ist an die Kenntniss der Form der Molecüle gebunden und kann jetzt noch nicht gegeben werden.

Physik. Inst. der Univ. Strassburg i. E., im Mai 1891.

VIII. *Ueber die Schwingungsrichtung des
polarisirten Lichtes;
von E. Lommel.*

(Aus den Sitzungsber. der math.-phys. Classe d. k. bayer. Acad. d. Wiss.
1891. Bd. 21. Heft II; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die schönen Versuche des Hrn. Wiener¹⁾, durch welche derselbe die Existenz stehender Lichtwellen nachwies, haben auch die Frage nach der Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes wieder in den Vordergrund des Interesses und der Discussion²⁾ gerückt. Ich nehme hiervon Anlass, an von mir vor längerer Zeit mitgetheilte Versuche³⁾ zu erinnern, welche die letztere Frage berühren. Lassen sich auch diese einfachen Beobachtungen mit den sinnreichen Experimenten Wiener's an Verdienst nicht vergleichen, so führen sie doch diese Frage mindestens ebenso weit, ja sogar weiter der Lösung entgegen, als die Wiener'schen Versuche.

Seit Fresnel und Arago steht fest, dass in einem isotropen Mittel die Lichtschwingungen senkrecht zum Strahl in der Wellenebene erfolgen, und dass dieselben im geradlinig polarisirten Licht in einer durch den Strahl gelegten Ebene stattfinden, welche zu der experimentell stets gegebenen Polarisationsebene entweder senkrecht steht, oder mit ihr zusammenfällt. Von der Lichtschwingung selbst wissen wir aus der Erfahrung nur, dass sie in einem periodisch veränderlichen Zustand besteht, der sich in einem Substrate von unbekannter Beschaffenheit wellenartig fortpflanzt.

1) Wiener, Wied. Ann. 40. p. 203. 1890.

2) P. Drude, Wied. Ann. 41. p. 154. 1890. A. Cornu, Compt. rend. 112. p. 189, 365. 1891. H. Poincaré, Compt. rend. 112. p. 325, 456. 1891. A. Potier, 112. p. 383. 1891. Journ. de phys. (2) 10. p. 101. 1891.

3) Lommel, Wied. Ann. 8. p. 634. 1879.

Die verschiedenen Theorien des Lichtes unterscheiden sich voneinander durch die Annahmen, welche sie über die Eigenschaften des fortpflanzenden Mittels machen. Welcher Art aber auch diese Hypothesen sein mögen, so sind doch die aus ihnen abgeleiteten partiellen Differentialgleichungen, welche den Vorgang der Fortpflanzung transversaler Schwingungen beschreiben sollen, von derselben allgemeinen Form. Aus diesen Gleichungen folgt aber, dass mit jeder solchen Schwingung eine in der Wellenebene zu ihr senkrecht gerichtete, ebenfalls periodisch veränderliche Grösse von gleicher Schwingungsdauer und proportionaler Intensität untrennbar verknüpft ist, welche mit demselben Recht wie jene als „Schwingung“ bezeichnet werden kann. In den elastischen Lichttheorien sind diese beiden zu einander senkrechten Richtungsgrössen (Vectoren) einerseits die Verschiebung der Aethertheilchen, andererseits die Aenderung der die Fortpflanzung bewirkenden elastischen Kraft; in der electromagnetischen Lichttheorie die electricische Schwingung und die dazu senkrechte magnetische Schwingung.

Das theoretisch geforderte Vorhandensein zweier verschiedener, vom analytischen Standpunkt aus gleichwerthiger Richtungsgrössen wird man daher auch bei Ueberlegungen, welche sich an Erfahrungsthatssachen knüpfen, zu berücksichtigen haben.

Die Thatsache der Polarisation aber beweist, dass diese beiden Richtungsgrössen, von denen die eine in der Polarisationssebene liegt, die andere zu ihr senkrecht steht, physikalisch voneinander wesentlich verschieden sind, und auf die dem Lichte ausgesetzten Körper jedenfalls verschieden einwirken.

Indem wir also in jeder Lichtwelle stets beide Schwingungen als gleichzeitig vorhanden und mit einander untrennbar verbunden annehmen, dürfen wir doch vom physikalischen Standpunkt aus nur diejenige von ihnen als „Lichtschwingung“ betrachten, welche Erscheinungen hervorruft, die wir als Lichtwirkungen zu bezeichnen gewohnt sind.

Die Aufgabe, wie man sie bisher gestellt hatte, bestand nun darin, durch Versuche zu entscheiden (denn nur durch Versuche, nicht durch theoretische Betrachtungen, kann nach

unserer Ansicht diese Frage entschieden werden), ob im geradlinig polarisirten Lichte die Verschiebungen der Theilchen des fortpflanzenden Mittels senkrecht oder parallel zur Polarisationsebene erfolgen.

Mit Rücksicht auf die vorausgeschickten Erörterungen erscheint aber eine andere Fragestellung geboten, und zwar muss die Frage in zwei gesonderte zerlegt werden, nämlich in folgende:

1) Welche von den beiden im geradlinig polarisirten Lichte als gleichzeitig vorhanden anzunehmenden Schwingungen, die in der Polarisationsebene oder die senkrecht zu ihr, bringt die Wirkungen hervor, welche wir als Lichtwirkungen bezeichnen, oder: welche von beiden ist die „Lichtschwingung“?

2) Ist diese Lichtschwingung identisch mit der Verschiebung selbst, oder mit der zu letzterer senkrechten periodischen Grösse?

Wir wenden uns zunächst zu der ersten Frage.

Die in der oben citirten Abhandlung mitgetheilten That-
sachen sind die folgenden:

Das rothe Magnesiumplatincyanür, welches in schön ausgebildeten quadratischen Säulen krystallisirt, zeigt dichroitische Fluorescenz, welche besonders schön hervortritt, wenn man sie mit an sich lichtschwachem, aber stark erregendem violettem Lichte hervorruft.

Erregt man mit polarisirtem Licht, indem man das einfallende violette Strahlenbündel, nachdem es durch ein Nicol'sches Prisma gegangen ist, senkrecht auf eine Seitenfläche des Krystalles treffen lässt, so strahlt die belichtete Fläche scharlachrothes Fluorescenzlicht aus, wenn die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes zur Hauptaxe des Krystalles parallel steht, dagegen orangegelbes Fluorescenzlicht, wenn die Polarisationsebene zur Krystallaxe senkrecht steht.

Durch ein zweites Nicol betrachtet, erweist sich das ausgestrahlte Fluorescenzlicht für die genannten beiden Hauptstellungen des ersten Nicols jeweils in demselben Sinne polarisirt wie das erregende Licht, nämlich das scharlachrothe parallel zur Krystallaxe, das orangegelbe senkrecht zu ihr.

Mit dem Spectroskop untersucht, zeigt das scharlachrothe Fluorescenzlicht ein Spectrum, welches von der Wellenlänge $\lambda = 0,650 \mu$ bis zu $\lambda = 0,578 \mu$ reicht und im Orangeroth etwa bei $\lambda = 0,600 \mu$ ein Maximum der Lichtstärke besitzt; das Spectrum der orangegelben Fluorescenzfarbe dagegen erstreckt sich von $\lambda = 0,640 \mu$ bis $\lambda = 0,562 \mu$, und erhebt sich im Gelb bei $\lambda = 0,578 \mu$ zu einem Maximum.

Wir lassen jetzt das horizontale polarisirte Bündel violetten Lichtes auf die Basisfläche des quadratischen Prismas senkrecht treffen, indem wir den Krystall so aufstellen, dass seine Hauptaxe mit der Richtung der einfallenden Strahlen zusammenfällt (Anfangsstellung). Die Basisfläche leuchtet nun mit scharlachrothem Fluorescenzlichte (Spectrum bis $\lambda = 0,578 \mu$), welches unpolarisirt ist, und seinen Farbenton nicht ändert, wenn man den Krystall oder das Nicol um die Strahlenrichtung als Axe dreht.

Versuch A. Nun stellen wir die Polarisationssebene horizontal, und drehen den Krystall, von jener Anfangsstellung ausgehend, um eine verticale Axe, sodass das erregende Licht unter immer grösserem Einfallswinkel auf die Basisfläche trifft; das Fluorescenzlicht bleibt dabei unverändert scharlachroth (Spectrum bis $\lambda = 0,578 \mu$).

Versuch B. Stellt man dagegen die Polarisationssebene vertical und lässt man die einfallenden Strahlen immer schräger auf die Basisfläche treffen, indem man den Krystall wie vorhin aus der Anfangsstellung um eine verticale Axe dreht, so ändert sich die Fluorescenzfarbe, indem sie mehr in's Gelbe zieht, und im Spectroskop verlängert sich das Spectrum bis $\lambda = 0,562 \mu$. Das bei einer bestimmten Stellung des Krystalles jeweils wahrgenommene Fluorescenzspectrum ändert sich jedoch nicht, wenn man die Richtung des Strahles in der festgehaltenen Polarisationssebene ändert.

Bei dem Versuch A bleibt, während der Krystall gedreht wird, die Normale der Polarisationssebene senkrecht zur Krystallaxe; die Fluorescenzfarbe bleibt ungeändert.

Bei dem Versuch B dagegen ändert sich der Winkel, welchen die Normale der Polarisationssebene mit der Krystallaxe bildet; die Fluorescenzfarbe ändert sich ebenfalls.

Es ergibt sich also, dass die Aenderung der Fluoreszenzfarbe bedingt ist durch die Aenderung des Winkels, welchen die Normale der Polarisationsebene mit der Krystallaxe bildet, dagegen völlig unabhängig ist von der Lage irgend einer in die Polarisationsebene fallenden Richtungsgrösse gegenüber der Krystallaxe.

Die Fluoreszenz erregenden Schwingungen einer geradlinig polarisirten Lichtwelle stehen demnach zur Polarisationsebene senkrecht.

Die oben mitgetheilten an den Seitenflächen des Krystallprismas gemachten Beobachtungen zeigen ferner, dass das ausgestrahlte Fluoreszenzlicht mit dem erregenden Licht jeweils parallel polarisirt ist.

Es folgt daraus, dass auch der Lichteindruck einer geradlinig polarisirten Lichtwelle in unserem Auge durch Schwingungen hervorgebracht wird, welche zur Polarisationsebene senkrecht stehen.

Andererseits hat Wiener den experimentellen Nachweis geliefert, dass die chemisch wirksamen Schwingungen einer geradlinig polarisirten Lichtwelle zur Polarisationsebene senkrecht stehen.

Da für die Wärmewirkungen einer Lichtwelle die Polarisationsebene dieselbe Lage hat wie für ihre Lichtwirkungen, da ferner die Phosphoreszenz von der Fluoreszenz im Wesen nicht verschieden ist, sodass beide von E. Wiedemann¹⁾ passend unter der Benennung „Lumineszenz“ zusammengefasst werden, so ist hiermit für alle Lichtwirkungen optische, thermische, chemische und Lumineszenzwirkungen experimentell bewiesen: *Die Lichtschwingungen stehen zur Polarisationsebene senkrecht.*

Hiermit ist aber nur die erste unserer beiden Fragen erledigt, und zugleich dargethan, dass alle bekannten Lichtwirkungen nur von dem zur Polarisationsebene senkrechten Schwingungszustand bedingt sind; von vornherein wäre ja immerhin denkbar gewesen, dass etwa die optischen Wirkungen von der einen, die chemischen Wirkungen von der

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 34. p. 747. 1888; 37. p. 180. 1889.

anderen dazu senkrechten periodischen Grösse abhängig wären.

Die zweite Frage dagegen, ob die Verschiebung der Theilchen des Mediums selbst oder der zu ihr senkrechte Schwingungszustand die wirksame Lichtschwingung ist, bleibt dabei noch offen; für die elastischen Lichttheorien z. B. ist hierdurch noch nicht zwischen den Hypothesen von Fresnel und von Neumann entschieden. Nach Fresnel's Annahme würden die Verschiebungen der Aethertheilchen, nach Neumann die zu den Verschiebungen senkrechten Aenderungen der elastischen Kraft als Lichtschwingungen anzusehen sein; dort müssten die Verschiebungen senkrecht, hier parallel zur Polarisationssebene erfolgen.

Zur Beantwortung dieser zweiten Frage wurden in der citirten Abhandlung etwa folgende Ueberlegungen angestellt. Der Process des Selbstleuchtens, welchen wir Fluorescenz nennen, wird durch den auf den erregbaren Körper treffenden Bewegungszustand des lichtfortpflanzenden Mittels hervorgerufen. Die Versuche zeigen, dass die beobachteten Fluorescenzerscheinungen unabhängig sind von der Richtung, aus welcher die Lichtbewegung dem Körper zugeführt wird, also unabhängig von der Fortpflanzungsrichtung der einwirkenden Strahlen. Die Einwirkung muss also auch unabhängig sein von der periodisch veränderlichen Grösse (Druckänderung, Rotation, Glissement), welche die Fortpflanzung längs des Strahles vermittelt, und welche senkrecht steht zu der durch Fortpflanzungsrichtung und Verschiebungsrichtung gelegten Ebene. Die Wirkung kann also nur abhängig sein von der Verschiebung selbst.

Da bereits dargethan ist, dass die Wirkung nur von der Normale der Polarisationssebene abhängt, so ergibt sich, dass *die Verschiebungen des fortpflanzenden Mittels die eigentlichen Lichtschwingungen sind, und demnach senkrecht zur Polarisationssebene erfolgen.*

Eine mehr directe Entscheidung der zweiten Frage liesse sich herbeiführen, wenn man in dem fortpflanzenden Mittel Verschiebungen von bekannter Richtung hervorrufen und deren Lage zur Polarisationssebene bestimmen könnte. Für die electricen Verschiebungen ist dies möglich, und es sind

in der That von Troughton¹⁾ und von Klemenčič²⁾ Versuche ausgeführt worden, welche beweisen, dass die electrischen Verschiebungen („displacements“) zur Polarisationssebene senkrecht stehen. Nimmt man daher an, dass die Lichtwellen mit den electrischen Wellen dem Wesen nach übereinstimmen, so ergibt sich wiederum, dass die Verschiebungen des fortpflanzenden Mittels zur Polarisationssebene senkrecht stehen.

München, den 2. Mai 1891.

1) Troughton, Nature 39. p. 393. 1889.

2) Klemenčič, Wien. Ber. vom 19. Febr.

IX. *Bestimmung der Absorption
einiger Gase in Wasser bei den Temperaturen
zwischen 0 und 100°;
von Chr. Bohr und Joh. Bock.*

Die Gesetze über die Absorption der Gase in Flüssigkeiten wurden — wie bekannt — am Anfange dieses Jahrhunderts von Henry aufgestellt. Genauere Untersuchungen über diese Frage wurden später von Bunsen ausgeführt, der in einer umfassenden experimentellen Arbeit die Grösse der Absorption verschiedener Gase in Wasser und Alkohol bei 0—20° bestimmte.

Ogleich in dieser grundlegenden Arbeit Bunsen selbst erklärt¹⁾, dass seine Versuche der Wiederholung bedürfen, da sie keinen Anspruch auf die Genauigkeit von Normalbestimmungen erheben können, sind sie doch gewöhnlich bisher ohne weiteres benutzt worden. Indess sind in späteren Jahren von verschiedenen Seiten Werthe für die Absorptionscoefficienten des Stickstoffs und Sauerstoffs angegeben worden, die von den Bunsen'schen Zahlen nicht unbedeutend abweichen. Bei der Bestimmung einzelner physiologisch wichtiger Absorptionscoefficienten kamen auch wir zu Resultaten, die nicht völlig mit den Angaben Bunsen's übereinstimmten, und es schien uns deshalb angezeigt, die Frage einer Revision zu unterwerfen, theils durch neue Versuche, deren Ausdehnung auch auf höhere Temperaturen erwünscht schien, theils durch Zusammenstellung der bisher gefundenen Werthe.

Zur Bestimmung der Absorption der Gase in Flüssigkeiten ist theils die absorptiometrische, theils die Auspumpungsmethode benutzt worden. Die erste dieser Methoden hat Bunsen vorzugsweise zu seinen Bestimmungen angewendet. Um einige Mängel am Bunsen'schen Absorptiometer

1) Bunsen, Ann. der Chem. u. Pharm. 93, p. 50. 1858.

zu vermeiden, u. a. das Zusammenschütteln des Quecksilbers mit der Flüssigkeit sind später zu physikalischen und physiologischen Zwecken verschiedene andere Absorptiometer von Lothar Meyer¹⁾, Fernet²⁾, Khanikoff und Louguinine³⁾, Mackenzie⁴⁾, H. F. Müller⁵⁾ und Bohr construirt worden. Letztgenanntes Absorptiometer, welches bei einem Theile der nachfolgenden Bestimmungen benutzt wurde, ist beschrieben in: Experimentelle Untersuchungen über die Sauerstoffaufnahme des Blutfarbstoffes, Kopenhagen 1885 und in einer Abhandlung von Jolin⁶⁾.

Die zweite Methode, Sättigung einer Flüssigkeit mit Gas und darauf folgende Untersuchung der in einer gewissen Menge Flüssigkeit enthaltenen Gasmenge ist schon in einigen Fällen von Bunsen und nach ihm von mehreren späteren Forschern benutzt worden, die entweder wie Hüfner, Dittmar, Hamberg und Petterson und Söndén das in der Flüssigkeit enthaltene Gas ausgepumpt oder ausgekocht und dann gemessen oder auch dasselbe auf andere Weise bestimmt haben, wie Winkler, der die Sauerstoffmenge in mit Luft gesättigtem Wasser nach Schützenberger titrirte.

Bei den von uns angestellten Versuchen haben wir die genannten zwei Methoden angewendet, sowohl die Absorptiometrie als das Auspumpen, indem jede für sich in verschiedener Richtung besondere Vortheile darbieten und sich gegenseitig controliren. Wir sind indess gezwungen gewesen, die bisher gebrauchten Methoden in einigen Punkten zu ändern, u. a. weil bei höheren Temperaturen dieselben aus folgenden Gründen nur unzuverlässige Resultate ergaben.

Bei absorptiometrischen Versuchen wird die absorbirte Gasmenge als Unterschied zweier Gasmessungen bestimmt.

1) L. Meyer, Die Gase des Blutes. Göttingen 1857.

2) Fernet, Ann. des scienc. natur. (4) 8. p. 125.

3) Khanikoff u. Louguinine, Ann. de chim. et de phys. (4) 9. p. 489. 1867.

4) Mackenzie, Wied. Ann. 1. p. 498. 1877.

5) H. F. Müller, Wied. Ann. 37. p. 24. 1889.

6) Jolin, Arch. f. Anat. u. Physiol. Physiol. Abth. 1889. p. 262.

Die Absorption der Gase ist aber in der Regel nur gering; zur Vermeidung grosser procentischer Fehler im Endresultate müssen deshalb nothwendig die erwähnten zwei Gasmessungen mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden; bei höherer Temperatur aber ist dieses sehr schwierig, denn ein kleiner Fehler in der Bestimmung der Temperatur hat hier bedeutende Fehler in der Bestimmung der Wasserdampftension zur Folge; hierdurch wird dann die Berechnung des Druckes und also der ganzen Gasmenge unrichtig. Um dies zu vermeiden haben wir den im Folgenden unter dem Namen des Differentialabsorptiometers beschriebenen Apparat construirt. Die Druckmessung findet hier unter solchen Umständen statt, dass die Wasserdampftension keine Rolle spielt; ein kleiner Fehler bei der absoluten Temperaturbestimmung ist dann ohne Einfluss; für eine constante Temperatur des Apparates ist durch Einsenken desselben in ein Wasserbad und durch möglichste Beschränkung der Dimensionen gesorgt worden. Dieses Absorptiometer bietet noch ausserdem den Vortheil dar, dass das Quecksilber mit der Flüssigkeit nicht zusammengeschüttelt wird, dass an demselben Kautschukverbindungen, Schliffe und Hähne vermieden sind; speciell für Sauerstoffbestimmungen ist es von Bedeutung, dass keine oxydirbaren Stoffe im Wasser vorhanden sind.

Bei der Auspumpungsmethode ist die Höhe der Temperatur ganz ohne Bedeutung für die Messung des absorbirten Gasvolumens; indessen tritt, da die Sättigung einer Flüssigkeit mit Gas vor der Auspumpung bei atmosphärischem Drucke vor sich geht, hier der Uebelstand ein, dass bei steigender Temperatur der Partialdruck des zu absorbirenden Gases kleiner und kleiner wird, bis er bei 100° gleich Null ist. Um bei hohen Temperaturen Bestimmungen nach dieser Methode vornehmen zu können, haben wir deshalb einen besonderen Apparat construirt, in welchem die Absorption unter höherem Drucke als dem Atmosphärendruck vor sich geht. Auch dieser Apparat wird im Folgenden näher beschrieben werden.

Beinahe zu sämtlichen Bestimmungen haben wir reine Gase benutzt; nur in einzelnen Fällen haben wir Gas-mischungen, z. B. atmosphärische Luft, angewendet.

Das Differentialabsorptiometer (Fig. 1 A und 2 A) besteht aus einer 2 cm weiten, in ihrer Mitte zu einer Kugel *a* aufgeblasenen Glasröhre. Diese Röhre hat den Zweck, theils einen Theil des zu absorbirenden Gases, theils die das Absorptiometer während des Versuches nach unten schliessende Quecksilbersäule aufzunehmen. Am oberen Ende ist die Röhre umgebogen und endigt hier in einer kleineren Kugel (*b*) und einer grösseren (*c*), ca. $\frac{1}{2}$ l fassenden, von denen die letztere die Absorptionsflüssigkeit aufnimmt. — Sowohl oberhalb als unterhalb der Kugel befindet sich eine Marke *m* und *m*₁. Das Volumen der Kugeln *b* und *c*, sowie der Röhre bis zum Striche *m* und der Kugel *b*, *c* und *a* sammt der Röhre bis zum Striche *m*₁ ist durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt worden. Ferner ist das Rohr in der Nähe der zwei Marken *m* und *m*₁ genau calibrirt. Man kann auf diese Weise, wenn die den Apparat nach unten schliessende Quecksilbersäule in der Nähe eines der Striche steht, das oberhalb derselben vorhandene Volumen berechnen, sobald man mittelst des Kathetometers den Abstand der Quecksilberoberfläche von der Marke *m* oder *m*₁ bestimmt hat.

Die Füllung des Absorptiometers mit Wasser, sowie mit dem zur Untersuchung bestimmten Gase geschieht folgendermaassen.

Mittelst der Röhre *d* wird durch das in dem Kolben *B* enthaltene destillirte Wasser das für den Versuch bestimmte Gas geleitet, welches darauf den Kolben durch die Röhre *e* verlässt, die ebenso wie *d* in dem mit drei Löchern durchbohrten Kautschukpfropfen *C* angebracht ist. Mittelst des Kautschuk-schlauches *f* steht *e* in Verbindung mit der Glasröhre *g*, welche im grössten Theile ihres Verlaufes vom Kühler *g* umgeben und in ihrem untersten Theile mit der Seitenröhre *h*



Fig. 1.

versehen ist. Diese letztere ist durch die dritte Bohrung des Pfropfen *C* bis zum Boden von *B* hinabgeführt. Nach oben steht *g* mittelst des Gummischlauchs *i* in Verbindung mit der Röhre *k*. Diese geht durch den Propfen *E* und die Quecksilberschale *F* ins Absorptiometer hinauf, welches in der in der Fig. 1 gezeichneten Weise angebracht ist. Die Röhre *k* ist am oberen Ende mit dem Kautschukschlauch *l* verbunden, welche zur Kugel *c* hinführt. Das Gas kann durch die Röhre *p* und den Schlauch *y* das Absorptiometer verlassen.

Wenn das Gas in der oben angegebenen Weise eine Zeit lang durch das Wasser in *B* gegangen ist, wird dieses ausgekocht. Dieses Auskochen, welches vor sich geht, während der Gasstrom ununterbrochen durch das Wasser geleitet wird, treibt jede Spur von anderen Gasen aus demselben heraus. Das Durchleiten wird mehrere Stunden fortgesetzt und in dieser Zeit werden aus allen Theilen des Apparates andere Gase vollständig ausgetrieben. Hat das Durchleiten hinlänglich lange gedauert, so wird mittelst eines Quetschhahnes der Schlauch geschlossen. Hierdurch wird der Druck auf die Oberfläche des Wassers in den Kolben *B* verstärkt und das Wasser steigt deshalb durch die Röhren *h*, *g* und *k* und den Schlauch *l* in die Kugel *c* hinauf. Sobald eine hinlängliche Wassermenge zu dieser Kugel hinaufgetrieben worden ist, wird der Schlauch *i* mittelst eines Quetschhahnes geschlossen, worauf der Druck im Absorptiometer durch Saugen bei *y* etwas verringert wird, und letztere Röhre wird darauf ebenfalls mittelst eines Quetschhahnes geschlossen. Die unterhalb *i* liegenden Theile des Apparates werden nun entfernt und die Röhren *k* und *p* werden durch den Pfropfen *E* unter die Höhe des im Quecksilber stehenden freien Randes der Absorptiometeröhre herabgezogen. Man kann jetzt, wenn man einen Finger fest gegen diesen Rand anschliesst, das Absorptiometer aus der Quecksilberschale *F* heraus- und in denjenigen Apparat hinüberheben, mit welchem die Versuche vorgenommen werden. Dieser ist in der Fig. 2 gezeichnet, auf welche sich die folgenden Buchstaben beziehen.

B ist ein Wasserkasten, der auf dem eisernen Fusse *C*

steht. *B* lässt sich auf- und niederschieben, wodurch er sich, wenn er auf dem Fusse *C* steht, mittelst der in der Figur gezeichneten, mit Quecksilber gefüllten Rinne abschliessen lässt. Die vordere und die hintere Wand des Wasserkastens sind

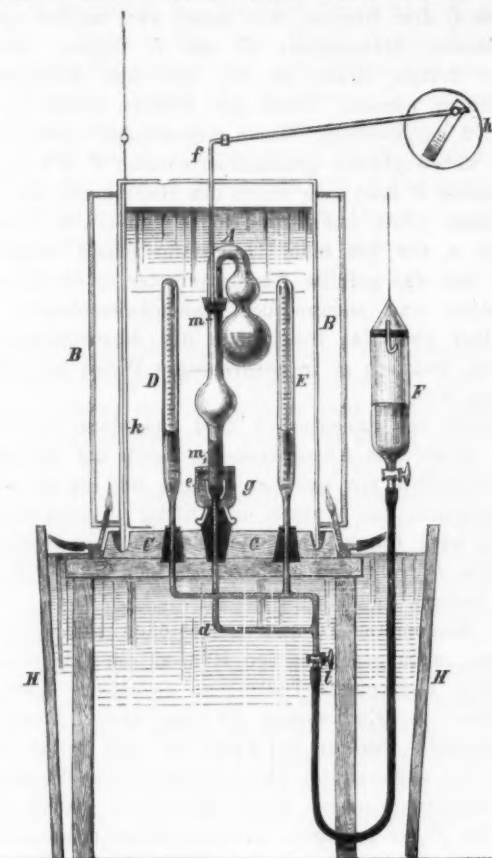


Fig. 2.

aus Glas, die beiden Seitenwände aus Eisen und in einem Abstände von ca. 5 cm von einer Kappe aus Eisenblech umgeben, welche oben und an den Seiten geschlossen ist; es ist auf diese Weise also eine Lufthülle gebildet

worden, die durch eine Reihe von an dem unteren offenen Ende angebrachten Gasflammen erwärmt wird. Regulirt werden die Gasflammen durch einen Regulator, der in dem in *B* enthaltenen Wasser angebracht ist. Es führen durch den Fuss *C* drei Röhren, von denen zwei zu den später zu besprechenden Manometern *D* und *E* führen. Die Aufgabe der dritten Röhre ist es, mit dem Absorptiometer verbunden zu werden. Diese drei Röhren stehen in der in der Fig. 2 dargestellten Weise miteinander, sowie mit dem auf und abbewegbaren Quecksilberbehälter *F* in Verbindung. Der Behälter *F* lässt sich durch den Hahn *l* von den Röhren abschliessen. Oben endigt die Röhre *d* in einem Kautschukschlauche *e*, der von einer Quecksilberschale umgeben ist. Es wird nun das gefüllte Absorptiometer in die Schale hinübergehoben und sodann der Kautschukschlauch *e* unter Quecksilber über das freie Ende der Absorptiometeröhre geschoben, wodurch er in zuverlässiger Weise mit derselben verbunden wird.

Mittelst des Excenters *h* lässt sich dann die Stange *f* und mit dieser das Absorptiometer rasch um die Axe der Absorptionsröhre hin und her drehen, und es ist auf diese Weise möglich, das Wassers in *e* heftig zu schütteln. Das Schütteln wird durch einen kleinen Motor ausgeführt, der die Scheibe *h* dreht und gleichzeitig einen Rührer *k* in dem Wasser bewegt.

Die Manometer *D* und *E* bestehen aus zwei genau calibrirten, oben geschlossenen Röhren, die jede eine durch Quecksilber abgesperrte Luftmenge enthalten. Ueber dem Quecksilber, im Eudiometer, ist eine kleine Menge Wasser angebracht, welche so gross ist, um selbst bei den höchsten der angewandten Temperaturen volle Wasserdampftension hervorzubringen. Diese Manometer stehen mittelst des in der Figur gezeigten Röhrensystems miteinander, sowie mit dem Absorptiometer in Verbindung. Kennt man den Druck in *D* und *E*, so ist es leicht, durch Ablesen mittelst des Kathetometers sowohl der Quecksilberoberfläche in den Manometern, als im Absorptiometer den Druck im Absorptiometer zu finden — wobei vorausgesetzt wird, dass alle Quecksilbersäulen dieselbe Temperatur haben. Dies

wird aber oberhalb des Fusses *C* durch das Wasserbad *B* erreicht und unterhalb desselben durch das grosse Gefäss *H*, welches während des Versuches bis *C* mit Wasser gefüllt wird.

Die Berechnung des Druckes in *D* und *E* geschieht in folgender Weise: Aus dem Mittel verschiedener übereinstimmender Messungen wird, auf 0° und 760 mm zurückgeführt, die in *D* und *E* enthaltene Luftmenge gefunden. Nennt man z. B. für das Eudiometer *D* diesen Werth *V* und nimmt während eines Versuches das Gas bei einer Temperatur = *t* einen Raum von *R* Cubikcentimetern ein, so erhält man, wenn man den Druck des Gases im Eudiometer während des Versuches *x* nennt:

$$x = \frac{V \cdot 760 (1 + \alpha t)}{R}.$$

Da sowohl in den Manometern als im Absorptiometer¹⁾ der maximale Dampfdruck herrscht, ist es bei einer Berechnung des Druckes möglich, diesen ganz ausser Betracht zu lassen. Im Absorptiometer wurde der Druck durch Bestimmung sowohl im Verhältniss zu *E* als zu *D* abgelesen, und sodann das Mittel der gefundenen Werthe benutzt.

Im Absorptiometer bestimmt man die Wassermenge, indem man am Schlusse des Versuches zuerst das Absorptiometer nebst dem in demselben enthaltenen Wasser wiegt und darauf das Gewicht des Absorptiometers in trockenem Zustande bestimmt.

Mit diesem Apparate lässt sich sowohl auf directem Wege der Absorptionscoëfficient bei bestimmter Temperatur bestimmen, als auch lassen sich die Aenderungen des Absorptionscoëfficienten durch wechselnde Temperaturen finden.

Die erste dieser Bestimmungen wird in folgender Weise ausgeführt. Man stellt die Quecksilberoberfläche im Ab-

1) Hierzu war es nothwendig, eine Wasserschicht über der Quecksilberoberfläche anzubringen. Wir haben bei Versuchen, wo dieses nicht der Fall, gefunden, dass trotz der bedeutenden Wasseroberfläche in der Kugel *c* die Absorptiometer bei höheren Temperaturen gleichwohl zu geringe Tension bekommen können, sodass die Resultate infolge dessen durchaus unbrauchbar werden.

sorptiometer in die Nähe von m und schüttelt, bis diese Oberfläche sich nicht länger verschiebt. Darauf liest man mittelst des Kathetometers den Strich m der Quecksilberoberfläche, sowie die Temperatur ab, während der Druck im Absorptiometer durch gleichzeitiges Ablesen der Manometer D und E bestimmt wird. Es sei dieser Druck $= P$, die Menge der Flüssigkeit im Absorptiometer V ccm. Ist das Volumen des Absorptiometers bis zur Quecksilberoberfläche R ccm und die Temperatur t^0 , dann erhält man für das im Absorptiometer enthaltene freie (nicht absorbierte) Gasvolumen (0^0 , 760 mm):

$$A = \frac{(R - V) P}{760 (1 + \alpha t)}$$

Darauf wird der Behälter F soweit gehoben, dass die Quecksilberoberfläche in der Absorptiometerröhre ungefähr beim Striche m steht. Hierdurch wird die Luft im Apparate comprimirt und der Druck steigt. Die Temperatur hält sich indessen unverändert bei t^0 . Es wird darauf wieder solange geschüttelt, bis sich die Oberfläche im Absorptiometer nicht verschiebt, und man liest nun in ähnlicher Weise wie vorher ab. Nennt man den Druck im Absorptiometer P_1 , das Volumen desselben bis zur Quecksilberoberfläche R_1 , so findet man als im Absorptiometer enthaltenes freies Gas (0^0 , 760 mm):

$$A_1 = \frac{(R_1 - V) P_1}{760 (1 + \alpha t)}$$

A_1 ist kleiner als A und die verschwundene Gasmenge $A - A_1$ ist also vom Wasser durch die Druckveränderung $P_1 - P$ absorbiert worden.

Infolge dessen findet man als Absorptionscoefficienten (a) bei t^0 :

$$a_{t^0} = \frac{(A - A_1) \cdot 760}{(P_1 - P) \cdot V}$$

Ist nun der Absorptionscoefficient bekannt, so lässt sich nach dem Henry'schen Gesetze die vom Wasser z. B. beim Druck P absorbierte Gasmenge finden. Nennt man dieselbe S , so erhält man als die gesammte, sowohl freie, als absorbierte Gasmenge im Apparate:

$$Q = A + S.$$

Ist Q gefunden, so wird es möglich, mittelst nur einer einzelnen Ablesung den Absorptionscoëfficienten für andere Temperaturen zu ermitteln. Findet man darauf durch anderweitige Messung bei der Temperatur t_1 und dem Drucke P_{11} eine im Apparate vorhandene freie Luftmenge B , so erhält man nämlich als Absorptionscoëfficienten bei t_1^0 :

$$a_{t_1^0} = \frac{(Q - B) \cdot 760}{P_{11} \cdot V}.$$

V bedeutet hier das Volumen des Wassers bei t_1^0 . Es ist aber selbstverständlich, dass nöthige Rücksicht auf den Unterschied des Volumens des Wassers bei verschiedenen Temperaturen genommen worden ist.

Mit diesem Apparate konnten Bestimmungen bis zu einer Temperatur von ca. 60^0 ausgeführt werden; höhere Temperaturen waren jedoch schwierig zu erreichen, sodass es zur Bestimmung der Absorptionscoëfficienten bei 100^0 nöthig wurde, eine andere Methode, diejenige der Auspumpung des mit dem Gas gesättigten Wassers, anzuwenden. Der hierzu benutzte Apparat ist in der Fig. 3 dargestellt. Das Gas wird hier eingeführt bei a , und sodann weiter in den Kolben A , welcher das zum Versuche bestimmte Wasser enthält. Das Gas verlässt den Apparat durch das Manometer D , welcher gegen die äussere Luft mittelst eines kleinen Quecksilbertropfens abgesperrt ist. Der Quecksilberbehälter ist während des Durchleitens in der Weise in die Höhe gehoben, dass das Quecksilber im Behälter C bei e steht. Das Wasser in A wird während der ersten Zeit des Durchleitens ausgekocht. Sobald dieses hinlänglich lange gedauert hat, wird der Behälter B noch um einiges höher gehoben, und das Quecksilber läuft dann in das grosse Manometer D hinüber, dessen längerer Arm ungefähr 1 m lang ist. Ist dann das Manometer hinlänglich gefüllt, so senkt man wieder den Behälter B , wodurch der Behälter C mit dem Absorptionsgas gefüllt wird. Sobald dieses geschehen, schliesst man den an der Röhre a befindlichen Hahn a_1 ; der Kessel E , welcher, wie die Figur zeigt, A umgibt, wird nun mit Wasser gefüllt, welches beständig auf dem Siedepunkte erhalten wird. Hierdurch wird der Druck im Apparate steigen und das Manometer D einen Ueberdruck im Ap-

parate z. B. von p mm zeigen. Nennt man den Barometerstand während des Versuches P , so wird sich in dem Kolben A ein Druck $P + p$ ergeben. Das Wasser in A hat diejenige Temperatur, bei welcher Wasser unter dem Barometerdruck P kocht und die Tension in A wird deshalb gleich dem Barometerstande P sein. Da der gesammte Druck in $A = P + p$ ist, übt die in A vorhandene Luft einen

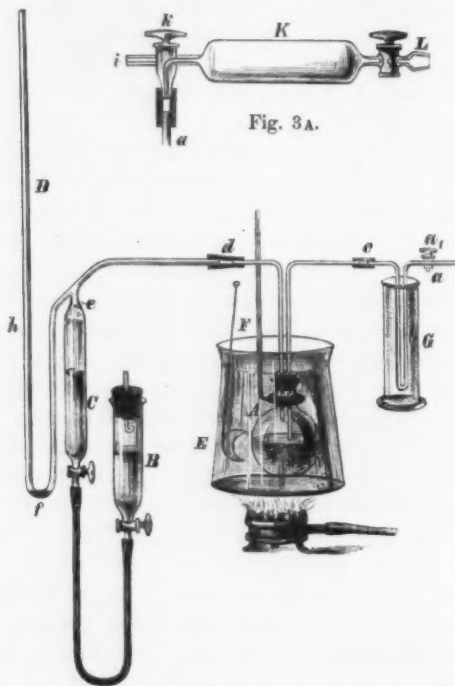


Fig. 3A.

Fig. 3.

Druck p aus, der sich direct auf dem Manometer ablesen lässt. Bei diesem Drucke absorbirt also das Wasser in A das im Apparate vorhandene Gas. Damit dies schnell vor sich gehe, sind die aus A führenden Röhren mit den übrigen Theilen des Apparates durch die Kautschukschläuche c und d verbunden, die um dem Drucke widerstehen zu können, mit Band umwickelt sind, sodass sich der Kolben A mit Hülfe

der in der Figur gezeichneten Klemme mit der Stange *F* kräftig schütteln lässt. Wenn der Apparat in dieser Weise hinlänglich lange functionirt hat, wird der Druck *p* im Manometer *D* abgelesen, und es wird an diesen beim oberen Quecksilberstande ein Strich angebracht. Zur Aufnahme des mit Gas gesättigten Wassers diene (Fig. 3A) der Recipient *K*, welcher an einem Ende mit einem Hahn und einem zur Pumpe passenden Schliff, sowie am anderen Ende mit dem Hahne *k* versehen ist, dessen Bohrung in der Figur gezeichnet ist. Der Recipient wird leer gepumpt und gewogen, worauf, wie es die Figur zeigt, der Hahn *k* mittelst eines Schlauches mit der Röhre *a* (Fig. 3 und 3A) verbunden wird. Man öffnet nun den Hahn *a*₁ und lässt zuerst etwas vom Wasser durch *i* (Fig. 3A) strömen; darauf dreht man den Hahn *k* und das Wasser von *A* dringt in den luftleeren Raum in *K*. Während dies vor sich geht, muss *b* (Fig. 3) mit Eis umgeben sein; das Wasser muss sehr langsam in den Recipienten hineinströmen, damit es während des Durchganges durch *b* hinlänglich abgekühlt wird. Dadurch, dass man den Behälter *B* hebt und auf diese Weise mehr Quecksilber nach *C* hinübertreten lässt, hält sich, solange das Wasser in den Recipienten hinüberfließt, der Druck in *A* constant, wenn man die Oberfläche der Quecksilbersäule in *D* stets bei dem am Manometer gezeichneten Striche hält. Sobald der Recipient hinlänglich gefüllt ist, wird er dann abermals gewogen, da erhalten wir das Gewicht des Wassers. Der Recipient wird darauf mit der Luftpumpe verbunden und das im Wasser vorhandene Gas ausgepumpt, aufgesammelt und gemessen; und ausserdem wird der grösseren Sicherheit wegen die Reinheit desselben geprüft. Da der Druck, bei welchem die Absorption vor sich geht, die Temperatur und das Gewicht des Wassers genau bekannt sind, lässt sich der Absorptionscoefficient berechnen. Es ist nothwendig, bei diesen Versuchen eine besonders gute Pumpe anzuwenden; wir selbst haben immer die Hagen'sche Pumpe benutzt.

Wie man aus dem Vorhergehenden ersehen haben wird, erforderten alle unsere Versuche einen continuirlichen langedauernden Strom der untersuchten Gase. Zur Erzeugung

dieses Stromes benutzten wir für den Sauerstoff und den Wasserstoff die Zersetzung des Wassers mittelst der Electricität, indem wir einen starken electrischen Strom einer Dynamomaschine durch mehrere U-förmige Röhren strömen liessen, die mit Schwefelsäure versetztes Wasser enthielten. Der Sauerstoff, sowie der Wasserstoff wurden wie gewöhnlich jeder für sich in je einem der beiden Zweige des U förmigen Rohres entwickelt, worauf die gleiche Gasarten enthaltenden Zweige miteinander verbunden wurden. Es glückte uns, in dieser Weise einen Wasserstoffstrom von ca. 180 ccm in der Minute und einen Sauerstoffstrom von ca. 90 ccm in der Minute zu erhalten. Das entwickelte Ozon wurde durch hohe Temperatur zerstört.

Der Stickstoff wurde aus atmosphärischer Luft durch Ueberleiten derselben über glühendes Kupfer dargestellt; die Kohlensäure wurde aus Marmor und Salzsäure entwickelt.

Versuche über die Sauerstoffabsorption in Wasser.

Die Versuche mit diesem Gase sind theils mit dem Differentialabsorptiometer, theils mittelst Auspumpung ausgeführt worden.

Die Versuche mit dem Differentialabsorptiometer sind in der Weise angestellt worden, dass man zuerst aus vier Bestimmungen einen Mittelwerth des Absorptionscoefficienten bei 15° bestimmte. Die Bestimmungen waren folgende:

	Temp.	Druck	Absorptions-coefficient	Absorptions-coeff. auf 15° übergeführt	Die Mittelzahl bei 15°
1	15,23°	571—844 mm	0,03468	0,03484	} 0,03497
2	15,16	550—893 "	0,03492	0,03503	
3	15,63	551—835 "	0,03461	0,03. 05	
4	15,33	532—865 "	0,03475	0,03497	

Mit Hülfe dieses Mittelwerthes ist die ganze Gasmenge im Absorptiometer bei den nachfolgenden Versuchen berechnet; bei jedem Versuche ist der Druck, bei welchem die Absorption vor sich ging, angeführt.

	Temp.	Druck	Absorptions- coefficient
Versuch I	42,53°	611,9 mm	0,02317
	48,94	627,1 "	0,02152
	60,06	653,7 "	0,01801
Versuch II	7,94	553,9 "	0,04089
	26,61	575,8 "	0,02842
	34,99	595,6 "	0,02443
	43,06	613,5 "	0,02327
	46,61	621,5 "	0,02185
Versuch III	56,35	644,0 "	0,01987
	7,30	514,6 "	0,04163
	11,14	523,1 "	0,03808
	35,55	577,1 "	0,02465
	48,42	606,1 "	0,02134
	21,08	544,7 "	0,03110

Mit Hülfe der Durchleitungsmethode ist gefunden:

Temp.	Druck	Absorptions- coefficient
1) 0,14°	152 mm	0,04943
38,8	699 "	0,02306
63,6	576 "	0,01859

Bei 100° wurde der Versuch unter einem Drucke von 580,5 mm ausgeführt. Der gefundene Absorptionscoefficient war:

$$\alpha = 0,01679.$$

Da es uns nicht scheint, als ob die Aufstellung eines angenäherten mathematischen Ausdruckes für diese Werthe von praktischer oder theoretischer²⁾ Bedeutung sei, haben wir bei Anwendung der gefundenen Werthe eine Curve construirt, die nur wenig von den bei den Versuchen gefundenen Werthen abweicht.

Mit Hülfe dieser Curve erhält man folgende Tab. I für die Absorptionscoefficienten α für Sauerstoff in Wasser bei der Temperatur 0° bis 100°.

1) In diesem Falle wurde zur Durchleitung kohlensäurefreie atmosphärische Luft benutzt.

2) Alle bisher von verschiedenen Forschern angeführten Formeln für den Absorptionscoefficienten bei verschiedenen Temperaturen ergeben unzweideutig falsche Resultate, sobald man mit Hülfe derselben den Absorptionscoefficienten für höhere, als die in den angestellten Versuchen benutzten Temperaturen berechnet.

Tabelle I.

Absorption des Sauerstoffs.

Temp.	α	Temp.	α	Temp.	α
0°	0,04961	23°	0,03006	46°	0,02163
1	0,04838	24	0,02954	47	0,02139
2	0,04720	25	0,02904	48	0,02115
3	0,04606	26	0,02855	49	0,02092
4	0,04496	27	0,02808	50	0,02070
5	0,04389	28	0,02762	51	0,02049
6	0,04286	29	0,02718	52	0,02029
7	0,04186	30	0,02676	53	0,02009
8	0,04089	31	0,02635	54	0,01990
9	0,03994	32	0,02596	55	0,01972
10	0,03903	33	0,02558	56	0,01955
11	0,03816	34	0,02521	57	0,01938
12	0,03732	35	0,02486	58	0,01922
13	0,03651	36	0,02452	59	0,01907
14	0,03573	37	0,02419	60	0,01893
15	0,03497	38	0,02387	65	0,01832
16	0,03425	39	0,02356	70	0,01787
17	0,03357	40	0,02326	75	0,01752
18	0,03292	41	0,02297	80	0,01726
19	0,03230	42	0,02269	85	0,01707
20	0,03171	43	0,02241	90	0,01693
21	0,03114	44	0,02214	95	0,01684
22	0,03059	45	0,02188	100	0,01679

Zu untersuchen ist noch, wie die hier gefundenen Werthe für den Absorptionscoefficienten des Sauerstoffs im Wasser mit den vorher von anderen Forschern veröffentlichten übereinstimmen. Wir werden hier diejenigen Forscher anführen, die früher diesen Gegenstand behandelt haben und ihre Methode, sowie die Temperaturen, über welche ihre Versuche sich erstreckten, angeben.

Bunsen.¹⁾ Methode. Durchsaugen mittelst atmosphärischer Luft. Auskochung 0—20°.

Hüfner.²⁾ Methode. Schütteln mit atmosphärischer Luft. Abspumpung 20—40°.

Dittmar.³⁾ Methode. Durchsaugen mittelst atmosphärischer Luft. Abspumpung 0—45°.

1) Bunsen, Ann. d. Chem. u. Pharm. 93. p. 1. 1855.

2) Hüfner, Wied. Ann. 1. p. 632. 1877 u. Archiv für Anatomie u. Physiologie. physiol. Abth. p. 27. 1890.

3) Dittmar, Challenger Expedition. Physics and Chemistry. 1. p. 172. 1884.

Bohr.¹⁾ Absorptiometrische Methode. 20°.

Petterson und Sondén.²⁾ Methode. Durchsaugen mit atmosphärischer Luft. Auskochung 0—14°.

Winckler.³⁾ Methode. Durchsaugung mit atmosphärischer Luft, Titirung nach Schützenberger 0—30°.

Um die Uebersicht über die Resultate dieser Versuche zu erleichtern, haben wir dieselben in der Tab. II von 5 zu 5 Grad angegeben. Petterson und Sondén's Versuche, welche nur einzelne Temperaturen umfassen, sind unter den sie betreffenden angegeben.

Tabelle II.

Temp.	Bunsen	Hüfner	Dittmar	Sondén u. Petterson	Winckler	Bohr ⁴⁾ u. Bock
0°	0,04114	—	0,04903	0,4743	0,04890	0,04961
5	0,03628	—	0,04303	—	0,04286	0,04389
6	—	—	—	0,03987	—	0,04286
6,32	—	—	—	0,04041	—	0,04254
9,18	—	—	—	0,03813	—	0,03978
10	0,03250	—	0,03828	—	0,03802	0,03903
13,7	—	—	—	0,03459	—	0,03596
14,1	—	—	—	0,03457	—	0,03565
15	0,02989	—	0,03444	—	0,03415	0,03497
20	0,02838	0,02844	0,03125	—	0,03103	0,03171
25	—	0,02745	0,02857	—	0,02844	0,02904
30	—	0,02635	0,02629	—	0,02616	0,02676
35	—	0,02546	0,02432	—	—	0,02486
40	—	0,02447	0,02260	—	—	0,02326
45	—	—	0,02109	—	—	0,02188

Wie sich aus dieser Tabelle ergibt, sind die Abweichungen zwischen den von Dittmar, Winckler und uns gefundenen Werthen für die einzelnen Temperaturen nur gering, kaum grösser als die Benutzung verschiedener Methoden und Apparate es mit sich führen musste, was man

1) Bohr, Experiment. Untersuchungen u. s. w. Kopenhagen 1885.

2) Petterson u. Sondén, Svensk Kemisk Tidsskrift. p. 17. 1889.

3) Winckler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22. p. 1764. 1889.

4) Es ist ausdrücklich zu bemerken, dass unsere Werthe (mit Ausnahme eines einzelnen) alle bei vollem Sauerstoffdrucke bestimmt sind, wogegen alle übrigen Forscher bei ihren Versuchen atmosphärische Luft benutzt und den Druck, bei welchem der Sauerstoff absorbirt wurde, nach Dalton's Gesetz berechnet haben.

auch daraus ersieht, dass die drei Werthereihen einander annähernd parallel sind.

Der von Bohr früher gefundene Werth bei 20° ($\alpha = 0,03251$) ist ein Mittelwerth mehrerer Versuche, von denen die meisten bei sehr niedrigem Sauerstoffdruck angestellt worden sind. Berücksichtigt man die Schwierigkeiten der Bestimmungen bei sehr niedrigen Drucken, so stimmt dieser Werth mit den obengenannten hinreichend überein.

Die von Petterson und Sonden ausgeführten Bestimmungen bei einzelnen Temperaturen liegen freilich durchgehends etwas niedriger als die oben genannten, sie stehen aber doch diesen näher, als den von Bunsen angegebenen Werthen. Wir können wohl daher mit Sicherheit die in Tab. I angegebenen Werthe der Absorptionscoëfficienten als richtige betrachten.

Die fehlende Uebereinstimmung zwischen den von Hüfner einerseits und von Dittmar, Winckler und uns andererseits gefundenen Werthe ist möglicherweise daraus zu erklären, dass die Werthe Hüfner's vielleicht nur aus seinen Versuchen über die Stickstoffabsorption durch Multiplication mit einem constanten Factor berechnet sind. Das Nähere hierüber findet sich im nächsten Abschnitt.

Versuche über die Absorption des Stickstoffs im Wasser.

Bei diesen Versuchen ist theils Bohr's Absorptiometer, theils das Differentialabsorptiometer und theils Auspumpen benutzt worden. Als sich zeigte, wie schwierig es war, wegen seiner geringen Grösse einen genauen Werth des Absorptionscoëfficienten des Stickstoffs bei der Berechnung der ganzen Gasmenge im Apparate mittelst des Differenzabsorptiometers zu bestimmen, wurde ein Werth hierfür durch Versuche mit Bohr's Absorptiometer ermittelt. Diese Versuche, die unten folgen werden, ergaben als Mittelwerth des Absorptionscoëfficienten des Stickstoffs bei 19° :

$$\alpha = 0,01667.$$

Diese Grösse ist den Berechnungen der differentialabsorptiometrischen Versuche zu Grunde gelegt worden. Die Versuche über den Stickstoff sind folgende.

Methode		Temp.	Druck	Absorptionscoëff.
Bohr's Absorptiometer	1	18,67°	210 mm	0,01682
	2	18,81	152 "	0,01679
	3	19,35	278,8 "	0,01644
Das Differenzabsorptiometer	1	16,86°	541,8 "	0,01894
		41,88	607,2 "	0,01189
		59,43	647,5 "	0,00969
		22,10	564,9 "	0,01528
		29,91	581,7 "	0,01347
	2	12,78	550,8 "	0,01889
		35 14	598,4 "	0,01313
		45,97	623,4 "	0,01075
		59,85	654,8 "	0,00961
		24,06	575,3 "	0,01527
Durchleitung ¹⁾		0,14	608,0 "	0,02384
Ueberdrucksabsorptiometer		100°	599,6 "	0,01046

Es zeigt sich, dass der bei 100° gefundene Absorptionscoëfficient grösser ist als der bei 60° gefundene. Da der Unterschied jedoch nur ein geringer ist und sich möglicherweise aus den Schwierigkeiten der Versuche bei hoher Temperatur erklären lässt, haben wir bei der den Mittelwerthen der Versuche entsprechenden Curve zwischen 60° und 100° die Curve der Abscissenaxe parallel laufen lassen. Der hierdurch entstehende Fehler wird nur klein sein.

Die mit Hülfe graphischer Interpolation gefundenen Werthe des Absorptionscoëfficienten des Stickstoffs α bei den Temperaturen von 0 zu 100° sind in der Tab. III (p. 336) angegeben.

Der Absorptionscoëfficient für den Stickstoff ist bei verschiedenen Temperaturen schon von mehreren Forschern bestimmt worden. Wir führen dieselben, wie früher beim Sauerstoff, in Verbindung mit den von ihnen angewendeten Methoden, sowie den Temperaturen an, über welche sich ihre Versuche erstreckt haben.

Bunsen.²⁾ Absorptiometrische Methode 0—20°.

1) Bei diesen Versuchen wurde eine Durchleitung atmosphärischer Luft angewandt.

2) Bunsen, l. c. p. 1. 1855.

Tabelle III.

Absorption des Stickstoffs.

Temp.	α	Temp.	α	Temp.	α
0°	0,02388	18°	0,01696	36°	0,01252
1	0,02337	19	0,01667	37	0,01233
2	0,02288	20	0,01639	38	0,01215
3	0,02241	21	0,01611	39	0,01198
4	0,02196	22	0,01584	40	0,01182
5	0,02153	23	0,01557	41	0,01166
6	0,02111	24	0,01530	42	0,01151
7	0,02070	25	0,01504	43	0,01137
8	0,02031	26	0,01478	44	0,01124
9	0,01993	27	0,01453	45	0,01111
10	0,01956	28	0,01428	46	0,01099
11	0,01920	29	0,01404	47	0,01088
12	0,01885	30	0,01380	48	0,01078
13	0,01851	31	0,01357	49	0,01069
14	0,01818	32	0,01334	50	0,01061
15	0,01786	33	0,01312	60	0,01000
16	0,01755	34	0,01291	100	0,01000
17	0,01725	35	0,01271		

Hüfner.¹⁾ Methode: Schütteln mit atmosphärischer Luft, Auspumpen. 20—40°.

Dittmar.²⁾ Methode: Durchsaugen mit atmosphärischer Luft, Auspumpen. 0—45°.

Hamberg.³⁾ Methode: Durchsaugen mit atmosphärischer Luft. Auspumpen. 0—25°.

Petterson und Sondén.⁴⁾ Methode: Durchsaugen mit atmosphärischer Luft. Auskochen. 0—14°.

In der Tab. IV findet man die Resultate der besprochenen Versuche in Zwischenräumen von je 5 Grad. — Nur die Resultate von Petterson und Sondén finden sich aus dem schon beim Sauerstoff angeführten Grunde bei den entsprechenden einzelnen Temperaturen angegeben.

Man wird aus dieser Tabelle ersehen, dass die von Dittmar, Hamberg und uns gefundenen Reihen, sowie die von Petterson und Sondén bei den einzelnen Tempe-

1) Hüfner, l. c. p. 27. 1890.

2) Dittmar, l. c. p. 172. 1884.

3) Hamberg, Bibang til K. Svenska Vet. Akad. Handlingar. 10. Nr. 13. 1885.

4) Petterson u. Sondén, l. c. p. 17. 1889.

Tabelle IV.

Temp.	Bunsen	Hüfner	Dittmar	Hamberg	Petterson u. Sondén	Bohr und Bock
0°	0,02035	—	0,02440	0,02421	0,02449	0,02388
5	0,01794	—	0,02162	0,02142	—	0,02153
6	—	—	—	—	0,02086	0,02111
6,32	—	—	—	—	0,02120	0,02098
9,18	—	—	—	—	0,01994	0,01986
10	0,01607	—	0,01943	0,01915	—	0,01985
13,7	—	—	—	—	0,01819	0,01828
14,1	—	—	—	—	0,01820	0,01815
15	0,01478	—	0,01765	0,01737	—	0,01786
20	0,01403	0,01406	0,01619	0,01598	—	0,01639
25	—	0,01357	0,01493	0,01494	—	0,01504
30	—	0,01308	0,01390	—	—	0,01380
35	—	0,01259	0,01299	—	—	0,01271
40	—	0,01210	0,01220	—	—	0,01182
45	—	—	0,01150	—	—	0,01111

turen angegebenen Bestimmungen einander auffallend nahe liegen. Die Werthe Bunsen's liegen niedriger als die eben genannten. Die Angaben Hüfner's bei 20—40° bilden die unmittelbare Fortsetzung der Werthe Bunsen's bei 0—20°; der von diesem Forscher bei 20° angegebene Werth ist weit niedriger als die von Dittmar, Hamberg und uns gefundenen, seine Werthe nehmen aber bei steigenden Temperaturen langsamer ab, als die der oben genannten Forscher, und es liegt dann der von ihm gefundene Werth bei 40° zwischen den von Dittmar und uns bei derselben Temperatur gefundenen Werthen. Die Bunsen-Hüfner'sche Reihe von Werthen des Absorptionscoefficienten bei 0—40° weicht sowohl in ihrer Form als in Bezug auf die Werthe bei den einzelnen Temperaturen von denjenigen Resultaten ab, zu welchen alle anderen Forscher gelangt sind. Die grosse Uebereinstimmung der Werthe von Dittmar, Hamberg, Petterson und Sondén, sowie der unsrigen, welche alle mittelst sehr verschiedener Methoden gefunden sind, scheint mit Sicherheit darauf hinzuweisen, dass die von uns in der Tabelle III angegebenen Werthe für die Absorption des Stickstoffs den bisher allgemein benutzten vorzuziehen sind.

Bunsen hat angegeben, dass bei gleicher Temperatur eine bestimmte Relation zwischen den Absorptionscoefficienten des Sauerstoffs und des Stickstoffs bestände. Nennt

man den Absorptionscoefficienten für Sauerstoff bei t° : α_1 und für Stickstoff bei gleicher Temperatur α_2 , so müsste sich, mindestens für die Temperaturen 0—23°, bei denen Bunsen die Verhältnisse untersucht hat, ergeben, dass:

$$\alpha_1 = 2,0225 \alpha_2.$$

Dittmar erklärt¹⁾ in Bezug auf diese Frage, er habe die Angaben von Bunsen hier nicht bestätigt gefunden, das Verhältniss zwischen den beiden Absorptionscoefficienten sei vielmehr variabel. — Zu gleichem Resultate sind auch wir in unseren Versuchen gekommen. In der Tabelle Hüfner's²⁾ findet man dagegen überall zwischen 20 und 40° für den Absorptionscoefficienten des Sauerstoffs einen Werth angegeben, der durch Multiplication des entsprechenden Absorptionscoefficienten für Stickstoff mit der Zahl von Bunsen: 2,0225 herauskommt (nur mit Ausnahme der Temperatur 30°, bei der die Tabelle Hüfner's wahrscheinlich durch einen Druckfehler — siehe die Differenzen — 0,02635 statt 0,02645 hat. Diese Tabelle hat der Verfasser aus seinen Versuchen³⁾ berechnet. Da das Verhältniss zwischen den Absorptionscoefficienten des Sauerstoffs und des Stickstoffs in der genannten Tabelle überall genau = 2,0225 ist, und da sich in der letztgenannten Arbeit nur bestimmte Werthangaben für die Absorption des Stickstoffs finden, sind die Zahlen Hüfner's für die Sauerstoffabsorption möglicherweise aus den Stickstoffwerthen durch Multiplication mit obengenanntem Factor berechnet worden. Hieraus würden sodann die Abweichungen von den Resultaten der meisten anderen Untersucher verständlich; denn ganz abgesehen davon, dass die Zahl von Bunsen, 2,0225, nicht genau auf alle Temperaturen zwischen 0 und 20° passt, hat man keinen Grund anzunehmen, dass dieselbe auch ausserhalb der von Bunsen untersuchten Temperaturintervalle sich anwenden liesse.

1) Dittmar, l. c.

2) Hüfner, Arch. f. Anat. u. Physiol. p. 27. 1890.

3) Hüfner, Wied. Ann. 1. p. 632. 1877.

Versuche über die Absorption des Wasserstoffs in Wasser.

Die Versuche über den Wasserstoff sind ebenfalls mit verschiedenen Apparaten angestellt worden. Da der Absorptionscoefficient des Wasserstoffs nur klein ist, liess sich mit dem Differentialabsorptiometer schwierig ein sicherer Werth zur Berechnung der gesammten Gasmenge in diesem Apparate finden. Durch Auspumpen von Wasser, das mit Wasserstoff gesättigt war, fanden wir dagegen einen Werth des Absorptionscoefficienten bei 15°. Es wurden drei Bestimmungen ausgeführt und als Mittelzahl dieser einander naheliegenden Werthe ergab sich für den Wasserstoff der Absorptionscoefficient $\alpha = 0,0183$. Dieser Werth ist zur Berechnung der Luftmenge im Differentialabsorptiometer benutzt worden.

Folgende Versuche wurden angestellt.

Methode		Temp.	Druck	Absorptionscoëff.
Auspumpung nach der Sättigung	1	15°	775,3 mm	0,0183
	2	15	653,0 "	0,0186
	3	15	746,3 "	0,0180
Differenzabsorptiometer	1	11,70°	552,6 "	0,0188
	"	20,71	571,4 "	0,0178
	"	32,22	595,2 "	0,0168
	"	41,32	616,2 "	0,0148
	"	53,37	644,1 "	0,0139
	"	11,39	572,2 "	0,0190
	"	25,46	603,5 "	0,0165
	"	36,14	626,8 "	0,0156
	"	47,44	651,9 "	0,0147
Ueberdrucksabsorptiometer	"	59,26	679,7 "	0,0143
	1	0,05°	854,4 "	0,0203
	2	56,77	892,1 "	0,0149
	3	100,0	461,9 "	0,0165
Durchleitung	4	100,0	641,3 "	0,0167
	1	56,58°	640,7 "	0,0152

Es zeigt sich, dass die Werthe bei 100° um einiges höher als diejenigen bei 60° liegen. Die zwei Bestimmungen bei 100° liegen einander sehr nahe, und dasselbe gilt betreffs der beiden Auspumpungen bei 56°, deren Werthe bedeutend niedriger liegen. Die auf differentialabsorptiometrischem Wege bei der genannten und naheliegenden Temperaturen gefundenen Werthe variiren etwas, sie liegen

aber alle niedriger, als die durch Auspumpen gefundenen. Infolge dessen scheint also der Absorptionscoefficient des Wasserstoffs bei 100° grösser als bei 60° zu sein. Dieses auffällige Resultat, infolge dessen der Wasserstoff die Minimalgrösse seiner Löslichkeit bei ca. 60° hat, zeigt uns, dass die Löslichkeiten ebenso wenig der Gase wie der Salze — man erinnere sich des schwefelsauren Natrons — sich mit Nothwendigkeit bei gleichgerichteter Temperaturveränderung stets im selben Sinne verändert. Wir haben wie gewöhnlich die Mittelwerthe der Versuche auf graphischem Wege bestimmt. Man erhält dadurch die in der Tab. V angegebenen Werthe für den Absorptionscoefficienten des Wasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle V.

Absorption des Wasserstoffs.

Temp.	α	Temp.	α	Temp.	α
0°	0,0203	16°	0,0182	32°	0,0161
1	0,0202	17	0,0180	33	0,0160
2	0,0200	18	0,0179	34	0,0159
3	0,0199	19	0,0178	35	0,0157
4	0,0198	20	0,0177	36	0,0156
5	0,0196	21	0,0175	37	0,0155
6	0,0195	22	0,0174	38	0,0154
7	0,0194	23	0,0172	39	0,0153
8	0,0192	24	0,0171	40	0,0152
9	0,0191	25	0,0170	45	0,0149
10	0,0190	26	0,0168	50	0,0146
11	0,0189	27	0,0167	60	0,0144
12	0,0187	28	0,0166	70	0,0146
13	0,0186	29	0,0164	80	0,0149
14	0,0184	30	0,0163	90	0,0155
15	0,0183	31	0,0162	100	0,0166

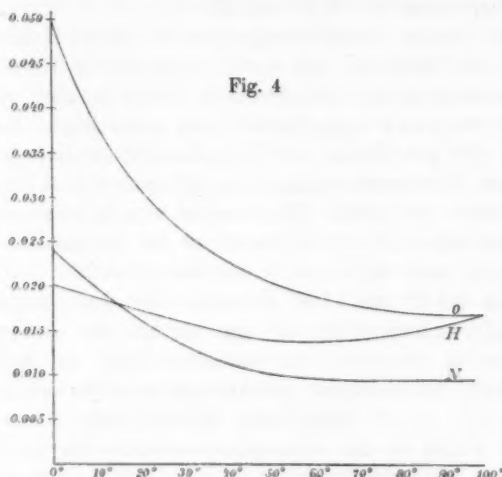
Von den früheren Forschern hat nur Bunsen den Absorptionscoefficienten des Wasserstoffs bestimmt¹⁾ (absorptimetrische Methode). Er fand für die Temperaturen $0-20^{\circ}$ als Mittelwerth dieser Grösse 0,0193, indem alle seine Bestimmungen bei den verschiedenen Temperaturen bald höher, bald niedriger als dieser sich zeigten; es sollte also der Absorptionscoefficient des Wasserstoffs bei den Temperaturen $0-20^{\circ}$ von gleicher Grösse sein. Die Abweichungen in den Versuchen Bunsen's

1) Bunsen, l. c.

vom Mittelwerthe sind übrigens recht bedeutend; der eine Versuch bei 7° ergibt den Werth 0,0205, der andere bei $12,8^{\circ}$ den Werth 0,0186.

Unseren Versuchen zufolge nimmt der Absorptionscoefficient des Wasserstoffs von 0 bis 60° ab. Der Werth bei 100° ist grösser als derjenige bei 60° .

In der Curve Fig. 4 haben wir die Absorptionscurven des Sauerstoffs, des Stickstoffs und des Wasserstoffs dargestellt, um ihr gegenseitige Verhältniss zu zeigen. Die einzelnen Curven sind mit *O*, *N* und *H* bezeichnet.



Versuche über die Absorption von Kohlensäure in Wasser.

Versuche über die Absorption von Kohlensäure in Wasser wurden zuerst von Bunsen¹⁾ für Temperaturen von $0-20^{\circ}$ angestellt. Später hat Bohr²⁾ bei Drucken von 11 bis 143 mm und einer Temperatur von $18,52^{\circ}$ den Absorptionscoefficienten 0,9214 gefunden. Bunsen gibt hier 0,9231 an, es findet also gute Uebereinstimmung zwischen beiden Angaben statt. Wir haben bei dieser Versuchsreihe keine Gelegenheit gehabt, die Versuche Bunsen's mit dieser Gasart

1) Bunsen, l. c.

2) Festschrift. Ludwig gewidmet. 1887. p. 168.

zu wiederholen, haben aber bei einer anderen als der von ihm untersuchten Temperatur zwei Bestimmungen ausgeführt. Die benutzten Temperaturen waren die Körpertemperatur und 100°.

Der Absorptionscoefficient der Kohlensäure bei Körpertemperatur ist schon früher wegen der physiologischen Bedeutung desselben bestimmt worden. Zuntz¹⁾ has gefunden:

bei 39,0° $\alpha = 0,5283$

„ 39,2° $\alpha = 0,5215$.

Setschenow²⁾ fand den Absorptionscoefficienten bei der Temperatur 37—37,5° = 0,569.

Bei einem Durchleitungsversuche beim Kohlensäuredrucke von 707,0 mm und der Temperatur von 37,29° fanden wir den Absorptionscoefficienten zu 0,5629, welcher also dem von Setschenow angegebenen sehr nahe liegt. Bei 100° fanden wir mit Hülfe des Ueberdruckabsorptionsapparates bei einem Kohlensäuredruck von 643 mm den Absorptionscoefficienten zu 0,2438. Man ersieht daraus, dass der Absorptionscoefficient der Kohlensäure bei steigender Temperatur sehr stark fällt, sodass der Werth bei 100° nur $\frac{1}{7}$ des Werthes bei 0° ist (1,7967 Bunsen). Bei keinem der übrigen untersuchten Gase ist der Abfall des Absorptionscoefficienten so gross; am stärksten zeigt er sich beim Sauerstoff, bei welchem der Absorptionscoefficient bei 100° ca. $\frac{1}{3}$ des bei 0° gefundenen Werthes ist. Trotz dieses starken Falles ist der Absorptionscoefficient für die Kohlensäure bei 100° gleichwohl noch weit grösser als der entsprechende Werth bei gleicher Temperatur für die übrigen Gasarten.

Wir erinnern zuletzt noch daran, dass bis jetzt noch keine Beweise für die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes bei höheren Temperaturen vorliegen. Wir haben keine besonderen Versuche zur Prüfung desselben angestellt, wir begnügen uns, darauf hinzuweisen, dass unsere Versuche in manchen Punkten dieses Gesetz zu bestätigen scheinen.

1) Zuntz, Beiträge zur Physiologie des Blutes. p. 33. Inauguraldiss. Bonn 1868.

2) Setschenow, Mém. de l'acad. imp. de sc. de St. Pétersbourg. 26. 1879.

Es geben bei den Versuchen mit dem Wasserstoff bei 56° die zwei Auspumpungen — von denen die eine bei einem Druck von 640 mm, die andere von ca. 890 mm angestellt worden ist — ziemlich genau dasselbe Resultat; dies ist auch der Fall gewesen bei den beiden Versuchen mit demselben Gas bei 100° — der eine angestellt bei einem Drucke von ca. 460 mm, der zweite von ca. 640 mm. Dass das Henry'sche Gesetz indess, wie auch das Mariotte'sche Gesetz nur innerhalb gewisser Grenzen seine Gültigkeit hat, geht aus Versuchen hervor, die von Khanikoff und Louguine¹⁾ über die Absorption der Kohlensäure in Wasser bei hohen Drucken bis zu 5 Atmosphären angestellt worden sind; diese Versuche zeigen, dass die Kohlensäure bei hohen Drucken etwas von dem Henry'schen Gesetze abweicht und dass die Grösse dieser Abweichung mit dem Drucke wächst. Sollte es sich indess zeigen, dass das Henry'sche Gesetz mit Bezug auf eine andere der Versuchsgasarten bei Temperaturen oder Drucken benutzt worden war, bei denen dasselbe nicht mit voller Genauigkeit gilt — da bei jedem Versuche der Druck, bei dem er ausgeführt worden ist, angegeben ist —, so wird es leicht sein, aus dem angeführten Absorptionscoëfficienten α und dem genannten Drucke P die Anzahl x der Cubikcentimeter bei 0° und 760 mm des betreffenden Gases zu berechnen, welche 1 ccm Wasser bei genanntem Drucke absorbiert hat, indem:

$$x = \alpha \cdot \frac{P}{760}.$$

Da x die durch den Versuch unmittelbar gefundene Grösse ist, aus der α berechnet ist, so behält x überall seine Bedeutung, als die Zahl von Cubikcentimetern bei 0° und 760 mm, welche 1 ccm Wasser bei gegebener Temperatur und dem gegebenem Drucke P zu absorbiren vermag, selbst in dem Falle, dass unter diesen Umständen das Henry'sche Gesetz ohne Gültigkeit wäre.

Physiol. Laborat. der Univ. Kopenhagen.

1) Khanikoff u. Louguine, Ann. de chim. et de phys. (4) 61, p. 412.

**X. Zur Theorie selbstthätiger Stromunterbrecher;
von V. Dvořák,¹⁾**

Die bisherige Theorie des Wagner'schen Hammers und ähnlicher Apparate, wie sie schon im Jahre 1839 von Neeff aufgestellt wurde, ist gänzlich verfehlt. Darauf hat wohl zuerst Rayleigh hingewiesen²⁾ und als Grund der Wirkung die Verspätung des Contactes und die Selbstinduction angegeben. Auf die Rayleigh'sche Erklärung habe ich im Jahre 1884³⁾ aufmerksam gemacht. Weiter benutzte 1886 Silv. P. Thompson die Theorie Rayleigh's.⁴⁾ Im Januar 1889 erschien meine Mittheilung⁵⁾, welche hauptsächlich die Wirkung der Selbstinduction hervorhebt und kurz darauf eine Arbeit von Koppe⁶⁾, worin er die Unrichtigkeit der althergebrachten Theorie nachweist. Auch Gregory's Mittheilung⁷⁾ hat die Rayleigh'sche Theorie zur Voraussetzung. Den Stand der Frage zu Ende 1889 suchte ich in einem kurzen, mit historischen Bemerkungen versehenen Aufsatz⁸⁾ darzustellen. Seitdem habe ich weitere Untersuchungen angestellt, die hier kurz angeführt werden sollen.

Bei der alten Theorie wurde die Wirkung des Electromagnets E auf den Anker K (Fig. 1) während des Zurückgehens von O nach f (in der „ungünstigen Periode“) übersehen, und bloß die Anziehung bei der Bewegung von f nach O (in der „günstigen Periode“) beachtet; beide Wirkungen heben sich auf (falls man von weiteren, sehr wichtigen Um-

1) Mit theilweiser Benutzung einer im „Rad jugoslavenske akademije“ veröffentlichten Mittheilung des Verfassers.

2) Rayleigh, Theorie des Schalles, übers. von Neesen, 1877. p. 82.

3) V. Dvořák, Zeitschr. f. Electrotechnik. Wien 1889. p. 33.

4) S. P. Thompson, Phil. Mag. (5) 22. p. 216. 1886.

5) V. Dvořák, Wien. Ber. 98. p. 55. 1889.

6) Koppe, Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterr. 2. p. 232. 1889.

7) Gregory, Phil. Mag. (5) 28. p. 490. 1889.

8) V. Dvořák, Zeitschr. f. Instrumentenkunde. 10. p. 43. 1890.

ständen absieht) und können daher nichts zur Unterhaltung der Schwingungen beitragen. Nimmt man an, dass die Blattfeder *b* in der Ruhelage des Ankers etwas eingedrückt ist, so würden bei der Schliessung des Stromkreises zwar durch den ersten Impuls, den der Anker erhält, Schwingungen entstehen, aber zufolge der Reibung bald verschwinden. Der Anker würde sich dann in eine zweite Ruhelage einstellen, in welcher die Feder *b* nur so stark an die Schraube *a* drückt, dass der Contactwiderstand dem Strome eben gestattet, der Federkraft des Ankers Gleichgewicht zu halten.¹⁾ Dieses würde aus der alten Theorie folgen, falls man weitere Umstände nicht berücksichtigt. Diese Umstände, welche die Schwingungen des Hammers erhalten, sollen nun der Reihe nach erörtert werden.

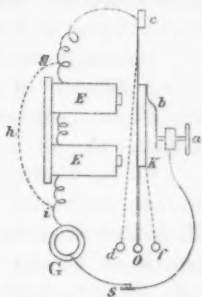


Fig. 1.

A) Contactverzögerung. Trifft nach Rayleigh der Stift einer electromagnetischen Stimmgabel auf die Oberfläche des Quecksilbers, so tritt der Contact nicht sofort ein, sondern eine merkliche Zeit später, wahrscheinlich infolge der anhängenden Luft. Tritt der Stift aus dem Quecksilber heraus, so bleibt dieses noch einen Moment am Stifte hängen, wenn derselbe, wie Rayleigh voraussetzt, amalgamirt ist.

Ich betrachtete die Quecksilberoberfläche, während das Nöpfchen langsam durch eine Schraube gehoben wurde, mit einer schwach vergrößernden Lupe; am Spiegelbild des Platinstiftes konnte man beurtheilen, ob derselbe das Quecksilber eben berührte. Im Stromkreis befand sich ein Daniell-element und eine kleine Tangentenbussole. Ich konnte nur soviel mit Sicherheit erkennen, dass die Quecksilberoberfläche beim Senken des Nöpfchens an dem blanken Platinstift hängen blieb und dann plötzlich abbriss, ohne Zweifel infolge der Adhäsion. Auch wenn die Oberfläche mit Alkohol bedeckt ist, tritt dasselbe ein.

Ob beim Eintauchen der Contact sofort eintritt, sobald

1) Siehe die Arbeit von Koppe l. c.

die Platinspitze das Quecksilber berührt, konnte nicht ermittelt werden; auch erreichte der Strom stets sofort seine grösste Stärke; ein langsames Anwachsen konnte selbst bei vorsichtigem Heben des Näpfchens nie beobachtet werden.

Schwingt der Platinstift, so bilden sich auf dem Quecksilber stehende Wellen, von deren Phase es abhängt, wann der Strom geöffnet oder geschlossen wird. Aufgiessen von Alkohol dämpft die Wellen, ohne sie ganz zu beruhigen.

Ob bei Platincontacten, wie dieselben sehr oft verwendet werden, auch eine Verzögerung eintritt, ist schwer zu sagen. Es könnte wohl die anhängende Luft den Contact verzögern, jedoch in geringerem Maasse, als beim Quecksilbercontact, weil das Quecksilber unter dem Drucke viel leichter nachgibt, als ein hartes Metallstück, selbst wenn dasselbe an einer elastischen Feder befestigt ist.

Weiter ist der Widerstand des Contactes von der Temperatur abhängig und dürfte die Erwärmung beim Oeffnen des Stromkreises schon wegen dem Oeffnungsextrastrom bedeutend grösser sein, als beim Schliessen. Der Widerstand der Metalle nimmt mit der Erwärmung zu, und es scheint somit, dass der variable Contactwiderstand beim Oeffnen grösser ist, als beim Schliessen; das würde also nicht eine Contactverzögerung geben, sondern das Gegentheil. Andererseits vermittelt der Oeffnungsfunken dem Strom noch einen Moment den Durchgang, was wieder einer Contactverzögerung gleichkommt. Die Verhältnisse sind besonders bei raschen Stromunterbrechungen zu verwickelt, als dass man ein endgültiges Urtheil fällen könnte.

B) Selbstinduction. Wird in einer Spirale ohne Eisenkern der Strom geschlossen, so entsteht ein Extrastrom, dessen Abhängigkeit von der Zeit durch die Helmholtz'sche Gleichung:

$$(1) \quad i = \frac{E}{R} e^{-\frac{R}{L}t}$$

gegeben ist, wo i die Stärke des Extrastroms, E die electromotorische Kraft der Batterie, R den Gesamtwiderstand, L den Selbstinductionscoefficienten, und t die Zeit bedeutet. Schaltet man die Batterie aus und verbindet gleichzeitig die

Enden der Spirale durch einen Draht von gleichem Widerstand, so ist der Oeffnungsextrastrom ebenfalls durch die Gleichung (1) bestimmt. In Fig. 2 bedeutet die Curve Ocb das Anwachsen des Hauptstromes mit der Zeit, die Curve bdf das Abfallen des Oeffnungsextrastromes; und falls man ab als Abscissenaxe nimmt, stellt die Curve Ocb das Abfallen des Schliessungs-extrastromes dar. Die Fläche $Oabc$ stellt die Electricitätsmenge Q des Schliessungsstromes, die Fläche $bdfg$ die Electricitätsmenge Q' des Oeffnungsextrastromes dar¹⁾, für die man findet:

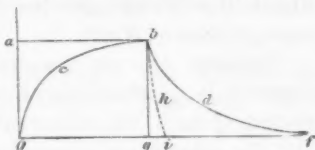


Fig. 2.

$$(2) \quad Q = Q' = \frac{L}{R^2} E = I_0 \frac{L}{R},$$

wo I_0 die Stärke des constanten Hauptstromes bedeutet. Aus der Gleichung (2) folgt, wenn man für Q, E, R die Dimensionen einsetzt, dass L die Dimension einer Länge hat²⁾; da R die Dimension einer Geschwindigkeit besitzt, so würde $L/R = \tau$ eine Zeit bedeuten; man nennt daher τ die Zeitconstante des Stromkreises. Nach (2) ist dann:

$$Q = I_0 \tau.$$

Da der Stromkreis beim Oeffnen unterbrochen wird, so kann der Oeffnungsextrastrom fast gar nicht zur Entwicklung kommen; der Widerstand nimmt beim Oeffnen sehr rasch von R bis ∞ zu, und dem Verlauf des Stromes entspricht eine Curve bhi , die sehr steil abfällt.

C) Einfluss des Eisens. Setzen wir der Einfachheit halber voraus, dass ein dünner Eisenring mit einer Lage von feinem Draht bedeckt sei. Ist der Selbstinductionscoefficient für die Spirale ohne Eisen $= L$, so ist derselbe mit dem Eisen $L' = \mu L$, wo $\mu = 1 + 4\pi k$ die magnetische Permeabilität bedeutet; k ist der Magnetisirungscoefficient. Dieser

1) Streng genommen müsste man die Abscisse $t = \infty$ nehmen, aber für etwas grössere t ist i unmerklich.

2) Dieses ist nach Rücker nicht ganz begründet, weil bei L noch die magnetische Permeabilität des Mediums in Betracht kommt.

ist nur für kleinere Werthe der magnetisirenden Kraft annähernd constant; es ist dann auch L' constant, und man kann für den Verlauf des Stromes nach der Zeit die früher aufgestellten Gleichungen benutzen, nur hat die Zeitconstante einen grösseren Werth.

Befindet sich ein gerader Eisenkern in einer Electromagnetspule gewöhnlicher Form, so wird dadurch L vergrößert, jedoch bei weitem nicht im Verhältnisse von $\mu:1$; μ ist für schwächere magnetisirende Kräfte beiläufig $= 250$; Ledeböer¹⁾ fand für eine Drahtspule, deren Höhlung ein Eisenkern vollständig ausfüllte, $L' = 10L$. Verbindet man die Pole eines Hufeisenelectromagnets durch einen Anker, so nähert man sich dem idealen Fall eines Ringes; L' wird um vieles grösser. Selbst wenn der Anker den Polen nahe steht, hat dies einen grossen Einfluss auf L' . So fand Kenelly²⁾ für ein gewöhnliches Telegraphenrelais $L' = 9$ Henry, wenn der Anker aufgelegt war; ohne Anker bloss 3 Henry. War der Anker in seiner gewöhnlichen Lage nahe vor den Polen, so war $L' = 5$ Henry.³⁾

1) Ledeböer, Journ. de phys. 6. p. 335. 1887.

2) Kenelly, Zeitschr. f. Electrotechn. Wien p. 138. 1891.

3) Was den Selbstinductionscoefficienten betrifft, so sind sowohl Definition als Benennung sehr verschiedenartig. Man findet die Ausdrücke „Selbstpotential“, „electromagnetische Capacität“ (nach Kohlrausch, prakt. Physik, 6. Aufl. p. 283. 1887) Ledeböer, (l. c.) nennt L/R^2 electromagnetische Capacität. Für die Einheit findet man die Namen Quadrant, Secohm und Henry vorgeschlagen. Wie Hr. G. Wiedemann, (Beibl. 15. p. 229. 1891) bemerkt, wäre infolge der Fixirung des Ohm zu 106 cm statt 106,3 cm der Erdquadrant statt 10000 km nur zu 9778 km zu nehmen. Was die Definitionen betrifft, so nennt Kohlrausch (l. c.) L den Factor, mit welchem die Aenderungsgeschwindigkeit der Stromstärke in dem Leiter zu multipliciren ist, um die electromotorische Kraft der Induction (des Extrastromes) zu erhalten. Kittler (Electrotechn. 1. p. 59. 1886) nennt L „die electromotorische Kraft des Integralstromes ($\int e dt = LI_0$ nach Neumann's Benennung), welche dem entstehenden oder verschwindenden Strome Eins entspricht.“ Oder man kann (nach Maxwell) L als die Kraftströmung bezeichnen, welche durch die Summe der Flächen sämtlicher Windungen hindurchgeht, wenn die Stromstärke $= 1$ ist; $\frac{1}{2}L$ ist zugleich die potentielle Energie des in der Spule circulirenden Stromes von der Stärke $= 1$. Sumpner (Phil. Mag. (5) 25. p. 453) hat gezeigt, dass die verschiedenen Definitionen für L nur für den Fall eines Mediums von constanter Permeabilität (z. B. für

Für stärkere magnetisirende Kräfte ist die Abhängigkeit zwischen Stromstärke I und Magnetisirung A durch die Fröhlich'sche Gleichung:

$$A = \frac{mI}{1 + nI}$$

gegeben, wo m und n Constanten sind; den Verlauf der Extraströme für diesen Fall hat Leduc¹⁾ berechnet.

Ausserdem haben auch die Ströme in der Masse des Eisens Einfluss auf die Entwicklung des Extrastromes. Leduc bestimmte durch Versuche das Anwachsen des Stromes für einen grossen Electromagnet, und fand für dieses die Curve B Fig. 3. Die Curve A würde dem Fall entsprechen, wo keine Ströme im

Eisen auftreten; es ist dies dieselbe Curve, die in Fig. 2 mit Ocb bezeichnet ist. Es konnte nämlich innerhalb der Versuchsgrenzen $A = mI$ gesetzt werden; L war also constant. Wie man sieht, wächst der Magnetismus zufolge der Kreisströme im Eisen anfangs rascher und dann langsamer,

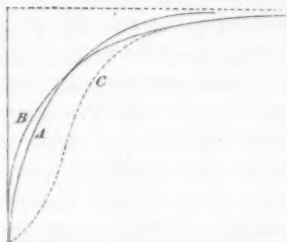


Fig. 3.

als ohne diese Ströme geschehen würde, aber im ganzen ist der Unterschied nicht gross. Zu ähnlichen Ergebnissen führten die im Telegraphen-Ingenieur-Bureau des Reichspostamtes in Berlin nach einer anderen Methode (mit Telegraphenströmen) angestellten Versuche.²⁾ Es dürfte daher für das Anwachsen des Stromes keinen grossen Unterschied

(Luft) identisch sind; sonst führen sie zu verschiedenen Werthen von L . Schon früher hatte Ledeboer (l. c.) durch Messungen nachgewiesen, dass L bei einem Electromagneten für starke magnetisirende Kräfte beträchtlich abnimmt.

1) Leduc, Journ. de phys. 6. p. 238. 1887.

2) Electrotechn. Zeitsch. Berlin 1891. p. 103; Vortrag von Franke. Die Wirkung einer Spirale oder eines Metalleylinders in einer Spule ersieht man aus Wiedemann's Electr. 4. p. 115, 119, 121, 133. Bei einem eisernen Cylinder tritt etwas ähnliches ein, nur ist die Wirkung stärker.

machen, falls man den massiven Eisenkern durch ein gleich schweres Drahtbündel ersetzt.

D) Einfluss der Dimensionen des Eisenkernes. Ledeboer¹⁾ bemerkt, dass die Electricitätsmenge des Extrastromes dem magnetischen Moment des Electromagneten sehr angenähert proportional ist. Eine genaue Proportionalität würde nur dann eintreten, wenn die magnetischen Kraftlinien bei verschiedenen starken Strömen immer dieselbe Form beibehielten, was nicht genau zutrifft. Weiter fand Ledeboer für eine bestimmte Spule, dass ein Drahtbündel, welches deren Höhlung ganz ausfüllte, bis zu Stromstärken von 15 Ampère dasselbe magnetische Moment ergab, wie ein massiver Eisencylinder von gleichen Dimensionen, trotzdem der Cylinder 431 g, das Drahtbündel bloß 295 g wog.

Tanakadaté²⁾ fand, dass eine Vermehrung der Dicke des Eisenkernes keinen Einfluss auf das magnetische Moment zeigt, sobald das Verhältniss zwischen Dicke und Länge grösser ist als $\frac{1}{15}$. Man wird also die Dicke des Eisenkernes nicht unnöthig zu gross nehmen. Ich habe schon früher durch blosse Versuche gefunden³⁾, dass für sehr kurze gerade Electromagnete, wie sie bei electricischen Stimmgabeln zwischen die Zinken gestellt werden, eine plattenförmige Form des Kernes vortheilhaft ist, besonders für sehr hohe Schwingungszahlen. Schiebt man nämlich in eine ziemlich weite Drahtspule immer mehr Eisendrähte hinein, so wird das magnetische Moment anfangs rasch, später aber immer langsamer und zuletzt fast gar nicht wachsen. Dies rührt davon her, dass jeder Draht durch Influenz den Magnetismus der übrigen Drähte umzukehren strebt. Entfernt man nun die einzelnen Drähte in der Spule etwas voneinander (senkrecht zu ihrer Längsrichtung), so wächst das magnetische Moment sofort, wie ich mich durch Ablenkung eines entfernten, mit Spiegel versehenen Magneten überzeugt habe. Dasselbe wird geschehen, wenn man statt einem Eisenkern mit rundem Querschnitt einen solchen mit plattgedrücktem

1) Ledeboer, l. c. p. 320.

2) Tanakadaté, Phil. Mag. 26. p. 450. 1888.

3) V. Dvořák, Wien. Ber. 84. p. 702. 1881.

Querschnitt nimmt (wie ihn etwa die Eisenkerne beim Siemens'schen Hufeisentelephon aufweisen).

Während die Electricitätsmenge des Extrastromes für einen und denselben Electromagnet dem magnetischen Moment proportional ist, ist die anziehende Wirkung des Electromagneten auf den Anker dem Quadrate des magnetischen Momentes proportional.

E) Verspätung des Magnetismus. Dieser seit jeher umstrittene Punkt ist durch die Untersuchungen von Rayleigh¹⁾ und Ewing²⁾ wieder in den Vordergrund getreten. Unterbricht man in einem Electromagneten den Strom, so vergeht einige Zeit, bis der Magnetismus verschwindet. Man erklärt dies gewöhnlich durch Inductionsströme, die in der Masse des Eisens beim Oeffnen des Stromkreises entstehen, und so den Eisenkern noch längere Zeit hindurch magnetisiren. Jedoch wird auch mitunter angenommen, dass nebst dem der Magnetismus des Eisens eine gewisse Zeit bedürfe, um zu verschwinden, auch wenn keine Inductionsströme im Spiele sind; man nennt dieses zuweilen „magnetische Trägheit“, oder „viscose Hysteresis“ nach Ewing. Auch Clausius nimmt bei der Theorie der magneto-electrischen Maschinen eine magnetische Trägheit an³⁾, und die als „Verschleppung des Magnetismus“ bei Dynamomaschinen bezeichnete Erscheinung soll ebenfalls darauf beruhen.⁴⁾ Für das Telephon hingegen behauptet Frölich, dass es keine magnetische Trägheit besitze.⁵⁾ Der Annahme einer magnetischen Trägheit steht der Umstand entgegen, dass ein Eisendrahtbündel bei Unterbrechung des Stromes seinen Magnetismus fast momentan verliert. Man müsste also annehmen, falls man die magnetische Trägheit aufrecht erhält, dass die Structur des Eisenkernes die Erscheinung bedeutend beeinflusst, indem bei einem Eisenstabe die Theilchen im Durchschnitt viel dichter aneinander liegen, als bei einem Drahtbündel.

1) Rayleigh, Phil. Mag. 23. p. 225. 1887.

2) Diese Arbeit von Ewing ist mir nur aus einem Referat in den Beibl. 14. p. 63. 1890 bekannt.

3) Siehe Kittler, Electrotech. 1. p. 400. 1886.

4) Kittler, l. c. p. 121.

5) Frölich, Electrotech. Zeitsch. 10. p. 108. 1890.

Die älteren Versuche über die Verspätung des Magnetismus sind in einer Arbeit von Beetz eingehend erörtert.¹⁾ Beetz selbst erdachte eine Methode, um das Ansteigen des Magnetismus mit der Zeit bei einem Electromagneten zu bestimmen; die entsprechende Curve hat beiläufig die in Fig. 3 mit *C* bezeichnete Form. Während das Ansteigen des Stromes mit der Zeit neueren Versuchen zu Folge durch die Curve *B* dargestellt wird, sieht man, dass der Magnetismus hinter dem Strome zurückbleibt, und somit wäre eine Verspätung des Magnetismus nachgewiesen. Leider scheint die von Beetz benutzte Methode nicht hinreichend genau zu sein, denn wenn man nach den Beetz'schen Versuchszahlen die Curve für das Ansteigen des Stromes in der Electromagnetspule ohne Eisenkern construirt, so ist dieselbe der Curve *C* ganz ähnlich, während die richtige Curve für diesen Fall die Form *A* besitzt. Es ist also offenbar bei der Curve *C* ein ähnlicher Fehler unterlaufen.²⁾

Beetz hat auch nachgewiesen, dass die Curve für das Ansteigen des Magnetismus fast dieselbe bleibt, falls man statt einem massiven Eisenkern ein Drahtbündel verwendet. Dieses ist, wie aus dem Früheren zu ersehen, mit den neueren Versuchen in Uebereinstimmung, indem die inducirten Ströme im Eisen das Ansteigen des Stromes in der Spule nicht viel beeinflussen. Die Wirkung dieser Ströme zeigt sich hauptsächlich dann, wenn der Strom in der Spule unterbrochen wird; nach den Versuchen von Beetz besteht hier ein grosser Unterschied zwischen einem massiven Kern und einem Bündel, indem letzteres seinen Magnetismus fast momentan verliert.

Rayleigh³⁾ fand, dass bei einem ausgeglühten Drahte von schwedischem Eisen (Dicke 1,6 mm) der Magnetismus,

1) Beetz, Pogg. Ann. 105. p. 497. 1858. Eine sehr vollständige Uebersicht aller hierher gehörigen Versuche (auch derer von Beetz) findet sich in Wiedemann's Electr. 4. p. 253. 1885.

2) Es hat sich übrigens noch ein zweites Versehen eingeschlichen; Beetz nimmt nämlich (nach heutiger Ausdrucksweise) für eine Spule mit Eisenkern dieselbe Zeitconstante an, wie für dieselbe Spule ohne Eisenkern.

3) Rayleigh, l. c.

sobald der Strom geschlossen wurde, durch 3 bis 4 Secunden ziemlich rasch, dann durch 15 bis 20 Secunden langsam anstieg. Unausgeglühter Eisendraht zeigte dieses Verhalten nicht. Ewing fand für Eisenstäbe, die 4 mm dick, 390 mm lang waren, dass der Magnetismus etwa 10 Minuten braucht, um sich auszubilden. Schon Beetz führt an, dass der Magnetismus eines grossen Electromagneten noch nach „einigen Minuten“ nicht verschwunden war.

Es scheint in der That schwer, sich vorzustellen, dass ein Inductionsvorgang in einem kleinen körperlichen Leiter mehrere Minuten in Anspruch nehmen sollte, indem wir sonst sehen, wie rasch die Inductionsströme verlaufen. Andererseits bietet die elastische Nachwirkung ein Beispiel, dass Molecularvorgänge, wenn die von aussen wirkenden Kräfte nachlassen, mehrere Minuten dauern. Es ist also eine eigentliche Verspätung des Magnetismus, die nicht von Inductionsströmen herrührt, nicht unwahrscheinlich. Dafür spricht noch ein Umstand, den schon Beetz ausdrücklich hervorgehoben hat. Bringt man nämlich an einem Ende eines Eisenstabes eine Magnetisirungsspirale an, und schliesst den Strom, so entwickelt sich der Magnetismus beider Enden nicht gleich schnell, sondern es tritt für das andere Ende eine Verspätung ein.¹⁾ Die electrodynamische Wirkung der Spule braucht natürlich nur eine messbare Zeit, um an das andere Ende zu gelangen, aber die magnetisirende Kraft hängt auch von dem Magnetismus des Eisens selbst ab, und die Moleküle des Eisens scheinen eine merkliche Zeit zu brauchen, um sich durch die ganze Länge des Stabes ins Gleichgewicht zu setzen.

Sollte auch eine eigentliche Verspätung des Magnetismus existiren, so wäre es noch immer ungewiss, ob diese beim Wagner'schen Hammer, wo die Aenderungen des Magnetismus sehr rasch erfolgen, von merklichem Einfluss ist, ebenso wie die elastische Nachwirkung eines Drahtes rasche Torsionsschwingungen kaum beeinflusst. Rayleigh vermuthet, dass bei raschen Aenderungen des Magnetismus,

1) Weitere Versuche dieser Art sind in Wiedemann's Electricität

4. p. 264. 1885 beschrieben.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLIV.

wie sie etwa beim Telephon vorkommen, die magnetische Susceptibilität (Magnetisirungscoëfficient) des ausgeglühten Eisens nur etwa so gross sei, wie bei unausgeglühtem Eisen. Erstere war für die von Rayleigh untersuchte Eisensorte (bei langsamen Veränderungen) = 22, während letztere blos 6,85 betrug.

Bis jetzt ist der Verlauf des Magnetismus bei raschen Stromunterbrechungen unbekannt¹⁾; vielleicht wäre zur diesbezüglichen Untersuchung die magnetooptische Methode am besten geeignet.

Was den remanenten Magnetismus und die sogenannte Hysteresis betrifft, so ist beides nur in dem Falle merklich, wenn das Verhältniss zwischen Länge und Dicke des Eisenstabes gross ist. Bei den kleinen und ziemlich kurzen Eisenkernen, wie sie beim Wagner'schen Hammer gewöhnlich vorkommen, kann man wohl beides ausser Acht lassen.

Theorie des Wagner'schen Hammers.

Der Einfachheit wegen wird vorausgesetzt, dass die Feder b in der Ruhelage des Ankers die Schraube a eben berührt, ferner, dass dieselbe die Schwingungen des Ankers fast gar nicht behindert. Bei Quecksilberunterbrechung kann ohnedies der Anker frei schwingen. Erfahrungsgemäss erreicht der Anker bald nach dem Stromschluss bei S eine gewisse constante Schwingungsweite.

Schliesst der Anker den Strom bei b , so würde der Strom für ein constantes L' nach einer Curve ansteigen, ähnlich wie sie in Fig. 3 mit B bezeichnet ist. Weil sich der Anker vom Electromagneten entfernt, so wird L' immer kleiner, und die Stromcurve müsste zuerst rascher ansteigen, als die Curve B . Wenn sich der Anker wieder nähert, so wächst L' , und die Curve steigt langsamer an. Die anziehende Wirkung des Electromagneten ist dem Quadrate

1) Bei plötzlicher Stromunterbrechung können sich die beiden vom Extrastrom herrührenden Electricitäten theilweise an den Enden des Stromkreises anhäufen, und dann nach rückwärts entladen, und so eine anomale Magnetisirung verursachen; auch könnten Oscillationen entstehen. Siehe Wiedemann's Electricität 4. p. 237, 267. 1885; weiter G. Wiedemann, Wied. Ann. 37. p. 621. 1889.

der Stromstärke proportional und ausserdem in bedeutendem Maasse von der Entfernung des Ankers abhängig. Zählt man die Zeit von der Gleichgewichtslage O , so würde sich für die Anziehungskraft P eine Curve beiläufig wie Obc in Fig. 4 ergeben. Die Curve ist in der Mitte eingesenkt, weil P für die Lage des Ankers f ein Minimum besitzt. Weil der Magnetismus wegen der Inductionsströme im Eisenkern noch eine Zeit fortdauert, muss man ein Curvenstück cgh hinzufügen. Wegen der Contactverspätung und der magnetischen Trägheit müsste man die ganze Curve etwas nach rechts verschieben, und auch die Form ein wenig verändern.

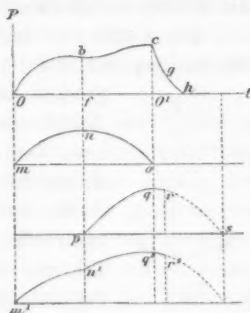


Fig. 4.

Die Fläche Obf stellt die Wirkung $\int P dt$ in der ungünstigen, die Fläche $bcghf$ die Wirkung in der günstigen Periode dar. Die Gesamtwirkung ist gleich der Differenz beider Flächen.

Um nun in erster Annäherung den Einfluss des Electromagneten auf die Schwingungen des Ankers zu übersehen, kann man sich die Curve $Obcgh$ in zwei unvollständige Sinuscurven mno und pqr zerlegt denken; die Curve $m'n'q'r'$ zeigt das Resultat der Zusammensetzung beider, und ist dieselbe im Ganzen der Curve $Obch$ ähnlich.¹⁾

Die Sinuscurve mno bedeutet bekanntlich eine Kraft, welche der Entfernung aus der Gleichgewichtslage proportional ist; jedoch wirkt sie nur während der Bewegung von O nach f und zurück, also während einer halben Schwingung. Diese Kraft addirt sich zu der Federkraft des Ankers, und vermindert folglich die Schwingungsdauer für die Hälfte der Schwingung. Zur Unterhaltung der Schwingungen kann die Curve mno nichts beitragen; ihre Wirkung kann man sich

1) Die Form der Curve Obc hängt auch von der Zeit der Stromschliessung ab; ist diese Zeit so klein, dass sich der Strom nur wenig entwickeln kann, so wird die Curve niedriger und die Verbindungslinie von b und c verläuft steiler, als es in Fig. 4 beiläufig verzeichnet ist.

an dem bekannten Galilei'schen Pendelversuch veranschaulichen; schlägt man bei *a* (Fig. 5) einen Nagel ein, so erfolgt die Hälfte der Schwingung *cd* rascher.¹⁾



Fig. 5.

Die Curve *pqs* hat eine Phasendifferenz von $\frac{1}{4}T$ gegen die vorige; der Theil *pqr* (*rs* fehlt) ist es, der die Schwingungen des Ankers unterhält. Um eine grosse Amplitude zu erhalten, wird man trachten müssen, dass die Curve *pqs* möglichst zur Entwicklung kommt. Dieses kann auf mehrere Arten erreicht werden, wie ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugt habe. Zur Ausführung dieser Versuche diente der in Fig. 6 dargestellte Wagner'sche Hammer, der auf Torsionsschwingungen eines elastischen Drahtes beruht.²⁾

Der messingene Torsionsdraht *fg* war 2 mm dick, 215 mm lang; das eine Ende war bei *f* in eine Bohrung einer Metallplatte gelöthet, bei *g* an ein conisches, mit Kopf versehenes Eisenstück, das von oben durch eine Eisenplatte und zwei Schrauben fest in einen Einschnitt des Fusses *N* gepresst wurde. Auf dem Torsionsdrahte war ein Querarm aufgelöthet, der an einem Ende eine kleine Eisenplatte *K* als

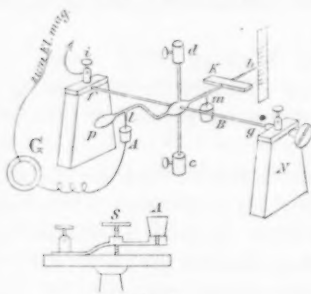


Fig. 6.

Anker trug; der Electromagnet befand sich unterhalb *K*, ist aber in der Figur nicht gezeichnet. Bei *l* und *m* befinden sich Stifte mit Platinspitzen, die in Quecksilbernäpfchen *A* und *B* eintauchen. Jedes Näpfchen ist an einem federnden Messingstreifen befestigt, und kann mit der Schraube *S* gehoben und gesenkt werden, wie aus dem unteren Theile der Fig. 6 ersichtlich ist.

1) Die Feder *b* wirkt in demselben Sinne, wie schon Koppe bemerkt und mit dem Galilei'schen Versuche verglichen hat.

2) Elsas hat zuerst Torsionsschwingungen zur Construction eines Unterbrechers mit langsamem Gang benutzt. Siehe Wied. Ann. 37. p. 675. 1889. Der von Elsas angegebene Stromunterbrecher ist zu manchen Versuchen über Inductionsströme sehr geeignet.

Um die Schwingungsdauer zu verändern, wurden Gewichte auf dem stählernen, verticalen Querdraht cd von 3,3 mm Dicke und 120 mm Länge befestigt. Um Transversalschwingungen des Torsionsdrahtes fg zu vermeiden, sollte der Schwerpunkt möglichst in die Drehungsaxe hineinfallen und der Draht straff gespannt sein.

Die Schwingungsbreite¹⁾ wird mit Hülfe einer dünnen glänzenden Nadel b bestimmt, die vor einer Millimetertheilung λ schwingt; die Ablesung geschieht am Rande der Theilung, und muss als Hintergrund ein Stück geschwärzter Pappe aufgestellt werden. Zur Vermeidung der Parallaxe sieht man durch ein innen geschwärztes Röhrenstückchen, das am Statif des Apparates befestigt ist, auf die Theilung.

Führt man den Strom eines Elementes G durch den Electromagneten, dann durch die Klemmschraube i und das Näpfchen A , so hat man einen Wagner'schen Hammer.

Angenäherte Berechnung der zur Erhaltung der Schwingungen nöthigen Energie. Der Hammer wurde mit einem Daniellelement erregt, wobei die Schwingungsbreite 2,55 cm betrug. Sodann wurde der Strom unterbrochen und durch Anhören eines Secundenpendels ermittelt, dass die Schwingungsbreite in einer Secunde von 2,55 cm auf 2,11 cm abnahm. Ausserdem wurde mittelst der graphischen Methode die Schwingungszahl n des Hammers bestimmt; sie war $= 21,3$. Nachdem die Gewichte bei c und d aufgesetzt worden, war die Schwingungszahl $n' = 10,3$. Es ist also sehr angenähert $n' = \frac{1}{2}n$, und das Trägheitsmoment T wird somit durch Aufsetzen der Gewichte vervierfacht, oder das Trägheitsmoment der Gewichte allein ist $= 3T$. Die Gewichte hatten jedes 26,6 g, und ihre Mitte war von der Axe um 5,55 cm entfernt; mithin ist $T = \frac{1}{2} \times 26,6 \times (5,55)^2 = 273,09$.

Die kinetische Energie des Hammers ist (ohne Gewichte) beim Durchgehen durch die Gleichgewichtslage $Z = \frac{1}{2}v^2T$, wo v die Geschwindigkeit eines Punktes bedeutet, der sich 1 cm weit von der Axe befindet. Ist A die Amplitude dieses Punktes, so ist bekanntlich seine Geschwindigkeit $v = 2\pi \cdot n \cdot A$. Da die Entfernung ab von der Drehungsaxe bis zum Rand

1) Bedeutet hier die am Rande der Scale λ abgemessene Breite des Schwingungsfeldes.

der Scale = 7,6 cm und die Schwingungsbreite = 2,55 cm war, so ist $A = \frac{1}{2} \times 2,55 : 7,6 = 0,1675$ cm. Setzt man noch $n = 21,3$, so erhält man $v = 22,42$ cm. Die kinetische Energie $\frac{1}{2} v^2 T$ ist somit: $Z = 71351,6$ Erg.

Die Schwingungsbreite fällt in einer Secunde von 2,55 cm auf 2,11 cm; da die Amplitude nur langsam abnimmt, so kann man voraussetzen, dass diese Abnahme durch eine ganze Secunde gleichmässig erfolgt. Die Energie Z' nach Verlauf einer Secunde erhält man, wenn Z mit $(2,11 : 2,55)^2$ multiplicirt wird; dieses gibt:

$$Z' = 48804,5 \text{ Erg.}$$

Die Energie, welche zur Erhaltung der Schwingungen durch jede Secunde aufgewendet werden muss, ist somit:

$$Z - Z' = 22547,1 \text{ Erg.}$$

Für diese mechanische Energie muss eine äquivalente electrische Energie verbraucht werden; da ein Volt-Ampère = 10^7 Erg. ist, so wäre die entsprechende electrische Energie per Secunde = 0,002 255 Volt-Ampère, also sehr geringfügig.

Es ist bekannt, dass die Stromstärke bei einem electrischen Motor abnimmt, wenn die Geschwindigkeit zunimmt. Beim Wagner'schen Hammer müsste die mittlere, an der Tangentenbussole gemessene Stromstärke zunehmen, falls man die Schwingungen dämpft, denn die Geschwindigkeit ist hier der Amplitude proportional. Klebt man mit Wachs an das

eine Ende p des Querarms ein Stück Papier, so sinkt die Amplitude beträchtlich, und ich beobachtete in der That bei meinen ersten Versuchen eine Zunahme der Stromstärke; jedoch hat dieses einen anderen Grund. Es sei in Fig. 7 uu' die Oberfläche des Quecksilbers im Näpfchen A , und der Unterbrechungsstift soll in der Ruhelage etwas eintauchen, sodass sich seine Spitze bei O befindet. Die Amplitude der Schwingungen des Stiftes sei $Os = Ot$. Ist T die Schwingungsdauer und v die Geschwindigkeit in der Nähe von O , so ist die Zeit, während welcher der Strom geschlossen ist:

$$t = \frac{1}{2} T + 2 \frac{rO}{v}.$$

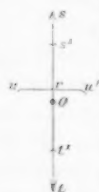


Fig. 7.

Es soll die Amplitude beispielsweise auf die Hälfte sinken, so ist $v' = \frac{1}{2}v$, und:

$$t' = \frac{1}{2}T + 4\frac{rO}{v}, \quad \text{also ist } t' > t.$$

Da der Strom jetzt jedesmal länger geschlossen ist, so muss die mittlere Stromstärke zunehmen. Das umgekehrte würde eintreten, falls O in der Ruhelage etwas über der Oberfläche des Quecksilbers stehen würde, wovon man sich leicht durch einen Versuch überzeugen kann.

Es müsste also O in der Ruhelage die Quecksilberoberfläche genau berühren, und weiter dürften am Quecksilber keine stehenden Wellen entstehen; besonders die zweite Bedingung ist kaum erfüllbar.

Uebrigens ist schon im Voraus zu erwarten, dass die mittlere Stromstärke bei richtiger Stellung des Stiftes mit Abnahme der Amplitude nur unmerklich zunehmen würde, indem die verbrauchte electricische Energie per Secunde 0,0022 Volt-Ampère beträgt. Die benutzte Gaugain'sche Busssole hatte einen Reductionsfactor $K = 0,36$. Die Ablenkung betrug, während der Hammer im Gange war, 32° ; also war die mittlere Stromstärke $= 0,225$ Ampère. Für eine Ablenkung von 31° würde die Stromstärke um 0,019 Ampère abnehmen. Den Strom lieferte ein Daniellelement von 1,1 Volt. Nimmt die Ablenkung um 1° ab, so wird die electricische Energie um $E = 0,019 \times 1,1 = 0,0209$ Watt kleiner. Würde die Schwingungsbreite von 2,55 cm bis auf Null abnehmen, so müsste die electricische Energie um 0,0022 Watt anwachsen, was etwa $0,1 E$ beträgt. Die Ablenkung würde daher blos um $0,1^\circ$ zunehmen, eine Grösse, die durch unvermeidliche Beobachtungsfehler ganz verdeckt wird.

Da die electricische Energie des unterbrochenen Stromes $0,225 \times 1,1 = 0,2475$ Watt beträgt, von welcher nur 0,0022 zur Unterhaltung der Schwingungen verbraucht wird, also beiläufig nur $\frac{1}{100}$, so sieht man, dass von diesem Standpunkte aus der Wagner'sche Hammer zu den schlechtesten electricischen Motoren gehört. Ich bemerke noch, dass der benutzte Electromagnet günstig construirt, und die Schwingungen mit einem Daniellelement sehr energische waren.

Versuche zur Theorie des Wagner'schen Hammers. Vorausgesetzt wird, dass der Unterbrechungstift in der Ruhelage die Quecksilberoberfläche eben berührt; das lässt sich zwar nur angenähert erreichen (mit Hülfe eines Galvanoskops), aber wenn die Schwingungsbreite gross ist, kann man die Zeit der Stromschliessung der Zeit der Stromunterbrechung gleich setzen. Die Schwingungszahl war, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, $n = 21,3$. Dieselbe variiert etwas, wie aus der Theorie folgt, mit der Stromstärke und Selbstinduction, jedoch nicht viel.

Bestimmt man zuerst die Stärke des constanten Stromes I , während der Hammer ruht, und dann die mittlere Stärke des unterbrochenen Stromes I' , so wäre ohne Selbstinduction $I' = I/2$. Wegen des Schliessungsextrastromes ist aber I' stets kleiner als $I/2$. Der Oeffnungsextrastrom kann sich fast gar nicht entwickeln und kommt also nicht in Betracht; auch die Dauer des Unterbrechungsfunkens hat nach den Versuchen von Cazin¹⁾ keinen merklichen Einfluss auf I' , und es kann auch die Unterbrechung unter Wasser oder Alkohol geschehen.

Nimmt man an, dass sich der Schliessungsextrastrom während einer halben Schwingungsdauer $T/2$ des Hammers fast ganz entwickelt, so müsste man jedesmal von der Electricitätsmenge des Hauptstromes $I \cdot T/2$, diejenige des Extrastromes $I\tau$ abziehen, wo $\tau = I/R$ die Zeitconstante vorstellt; es wäre dann:

$$I' = I \left(\frac{T}{2} - \tau \right) : T.$$

Kann sich der Extrastrom nicht vollständig entwickeln, so wäre seine Electricitätsmenge gleich zu setzen:

$$I \int_0^{\frac{T}{2}} e^{-\frac{\tau}{2} t} dt.$$

Zur Orientirung führte ich einen Versuch²⁾ mit einem oft verwendeten Hufeisenelectromagneten (A) aus. Der Kern war 8,5 mm dick; jede Spule war 50 mm lang, 27 mm dick

1) Siehe Wiedemann's Electr. 4. p. 114. 1885.

2) Die älteren Versuche von Cazin, Bertin und Beetz sind ausführlich in Wiedemann's Electr. 4. p. 111. 231. 1885 beschrieben.

und auf einer geschlitzten Messingröhre aufgewickelt. Der Draht war ohne Umspinnung 1 mm dick, und hatte einen Widerstand von 0,86 Ohm. Den Strom lieferte ein Daniell Element, und zur Messung diente eine Gaugain'sche Bussole. Der Gesamtwiderstand war annähernd 3 Ohm. Vor jeder Versuchsreihe wurde frisches Quecksilber eingegossen, dasselbe mit Alkohol bedeckt, und dann der Hammer längere Zeit im Gange belassen, bevor eine Messung gemacht wurde. Dieses gilt auf für alle folgenden Versuche. Es scheint sich nämlich das Quecksilber anfangs etwas zu verändern, wahrscheinlich infolge der Oxydation durch die Unterbrechungsfunken. Ein Versuch ergab:

$$\frac{I'}{I} = \frac{\text{tg } 19,5}{\text{tg } 41,5} = 0,40.$$

Ohne Selbstinduction wäre $I'/I = 0,5$; also verschwinden hier 10 Proc. des Hauptstromes I .

Um zu erfahren, ob sich der Schliessungsextrastrom hinlänglich entwickelt, wurde durch Aufsetzung der Gewichte c und d die Schwingungsdauer des Hammers verdoppelt. Es war dann:

$$\frac{I''}{I} = \frac{\text{tg } 22,3}{\text{tg } 41,5} = 0,46.$$

Hätte sich im ersten Falle der Extrastrom fast ganz ausgebildet, so würde man für I''/I setzen können:

$$\frac{I'}{I} = \frac{0,4 + 0,5}{2} = 0,45;$$

dieses ist kleiner als die obige Zahl 0,46, obwohl der Unterschied nicht gross ist. Es hat sich also im ersten Falle der Extrastrom nicht ganz entwickelt.

Der besseren Entwicklung des Hauptstromes im zweiten Falle scheint ein Anwachsen der Schwingungsbreite zu entsprechen, dieselbe war im ersten Falle (für $n = 21,3$) 13,8, im zweiten (für $n = 10,7$) 14,5. Jedoch sind beide Fälle nicht streng vergleichbar, indem einerseits die Geschwindigkeit und somit auch der Luftwiderstand für $n = 10,7$ kleiner ist, andererseits aber die Gewichte selbst den Luftwiderstand vermehren.

Ausserdem führte ich noch einen Versuch aus, wo der Widerstand des Schliessungskreises = 1,97 Ohm war, wäh-

rend derselbe früher 3 Ohm betrug; die Zeitconstante ist also beiläufig um ein Drittel grösser. Ich fand (für $n=21,3$):

$$\frac{I}{I} = \frac{\operatorname{tg} 23,75}{\operatorname{tg} 52} = 0,33,$$

also bedeutend weniger wie früher, was auch zu erwarten war, indem die Electricitätsmenge des Extrastromes jetzt grösser ist.

Einfluss eines Nebenschlusses. Die Amplitude des Hammers kann beträchtlich gesteigert werden (unter günstigen Umständen bis auf das Doppelte), wenn man den Oeffnungsextrastrom zur Entwicklung kommen lässt. Dies erreicht man auf mehrere Arten, am einfachsten dadurch, dass man die beiden Enden der Electromagnetwindungen dauernd durch einen inductionsfreien Nebenschluss verbindet (in Fig. 1 durch die punktirte Linie *ghi* angedeutet).¹⁾ Beim Unterbrechen des Hauptstromkreises findet der Oeffnungsextrastrom einen geschlossenen Weg durch den Nebenschluss, und kann sich also entwickeln. Durch den Nebenschluss wird zwar die Stromstärke in der Electromagnetspule herabgesetzt; ist jedoch der Widerstand der Batterie und der Leitungsdrähte sehr klein gegen den Widerstand des Electromagneten, so bewirkt ein Nebenschluss nur eine geringe Schwächung des Stromes im Electromagneten, wie man sich leicht durch eine einfache Berechnung überzeugen kann. Freilich geht im Nebenschluss ein Theil des Stromes unnütz verloren, aber man hat dafür den Vortheil, dass die Schwingungsbreite grösser ist, und der schädliche Oeffnungsfunke sehr abgeschwächt wird.

1) Schon 1864 gebrauchte Dujardin einen Nebenschluss von sehr grossem Widerstand, um den Oeffnungsextrastromfunken, der die Contacte zu sehr angreift, abzuschwächen. (Du Moncel, Applications de l'électricité, (3) 2. p. 116. 1873.) Den Verlauf des Extrastromes bei vorhandenem Nebenschluss hat schon Helmholtz berechnet. (Wiedemann, Electr. 4. p. 103.) Auch Vaschy hat die Bedingungen untersucht, denen ein Nebenschluss beim Electromagneten entsprechen muss, damit die Spannung des Oeffnungsextrastroms nicht zu gross wird (Compt. rend. 107. p. 780; ich kenne diese Arbeit nur aus einem Referat in Strecker's „Fortgeschritten der Electrotechnik“, 1888. H. 4. p. 701, und in den Beibl. 13. p. 242. 1889).

Ueber die Wirkung eines Nebenschlusses stellte ich schon früher Versuche mit der electrischen Stimmgabel an.¹⁾ Weitere Versuche wurden mit dem Electromagneten (*A*) ausgeführt; sein Widerstand war 0,86 Ohm, und der Widerstand des Nebenschlusses 6,15 Ohm, also circa sieben Mal so gross. Den Strom lieferte ein Daniell-Element, und der Gesamtwiderstand war (ohne Nebenschluss) = 2 Ohm. Die Schwingungsbreite war:

ohne Nebenschluss . . .	19,5
mit „ . . .	26,3.

Also steigt die Amplitude durch den Nebenschluss um circa 30 Procent. Einen ähnlichen Versuch führte ich mit einem Electromagneten (*B*) aus; derselbe hatte eine viel schwächere Selbstinduction, und auch die Ströme in der Masse des Eisens konnten sich nicht so gut entwickeln, wie beim Electromagneten (*A*). Als Kern diente je ein Messingrohr *ab*, Fig. 8, von 10 mm Dicke, in welchem sich ein ausgeglühter, 39,5 mm langer, 6,5 mm dicker Eisencylinder befand, nebst fünf Eisendrähten von 2 mm Dicke; das Querstück *cd* war von Eisen. Die Spulen von 1 mm dickem Draht waren auf Holz aufgewunden, 37 mm lang, 24 mm dick; der Widerstand betrug 0,51 Ohm. Zur Verstärkung der Selbstinduction war noch eine Spirale (*S*) eingeschaltet; die Wicklung bestand aus zwei parallelen Drähten von 2 mm Dicke mit einem Widerstand von 0,27 Ohm. Die Länge der Wicklung war 190 mm, der äussere Durchmesser 95 mm, der innere 37 mm. Den Strom lieferten zwei Daniell-Elemente.

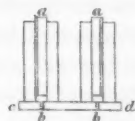


Fig. 8.

Bei diesem Electromagneten konnte die Amplitude durch einen Nebenschluss fast gar nicht vergrössert werden, wahrscheinlich deswegen, weil die Selbstinduction auch mit der Spirale (*S*) zu schwach war.

Selbstthätige Schliessung der Electromagnet-spule. Ein zweites Mittel, um den Oeffnungsextrastrom sich ausbilden zu lassen, erhält man, wenn man im Momente der Unterbrechung des Hauptstromkreises die Enden der

1) V. Dvořák, Wien. Ber. Januar 1889. p. 55.

Electromagnetspule kurz schliesst.¹⁾ Ich benutzte dazu den zweiten Unterbrechungstift *m* und das Näpfchen *B*; Fig. 9

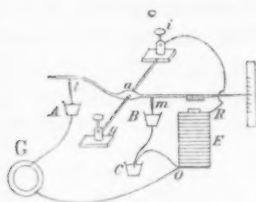


Fig. 9.

erläutert näher die Art der Schaltung. Beide Stifte berühren in der Ruhelage die Oberfläche des Quecksilbers; *E* ist der Electromagnet, *G* das Element. *C* ist ein Quecksilbernäpfchen, welches dazu dient, die den Oeffnungsextrastrom auffangende Vorrichtung (den „Extrastromfänger leicht ein-

oder auszuschalten.

Um den Extrastromfänger zu reguliren, stellt man das Näpfchen *B* etwas tief, sodass der Oeffnungsextrastrom nicht passiren kann; man sieht und hört dann im Näpfchen *A* die Oeffnungsfunken. Hebt man das Näpfchen *B* langsam mit der Schraube, so gelangt man zu einem Punkt, wo die Oeffnungsfunken in *A* bedeutend schwächer werden, und unter Umständen fast verschwinden; dann regulirt man noch ein wenig, bis die Schwingungsbreite ein Maximum erreicht. Der Oeffnungsextrastrom geht von *O* über *B* und *i* nach *R*; um denselben gut aufzufangen, müssen die Enden der Spule einen Moment früher geschlossen sein, bevor der Hauptstrom unterbrochen wird. Der Hauptstrom findet dann den Nebenschluss *la BO* von verschwindendem Widerstand vor, und geht an dem Electromagneten vorbei; es entwickelt sich somit der Oeffnungsstrom schon von diesem Momente angefangen, und nicht erst dann, wenn der Strom im Näpfchen *A* unterbrochen wird. In der schon citirten Arbeit habe ich mehrere Versuche mit der electricen Stimmgabel beschrieben, die mit

1) Dieses Mittel habe ich bei der electricen Stimmgabel und dem electricen Läutewerk verwendet, um die Amplitude zu vergrößern (siehe die bereits citirte Arbeit in den Wien. Ber.). Man besitzt schon seit langer Zeit Vorrichtungen, durch welche die Electromagnetspule im Momente, wo der Hauptstrom aufhört, in sich geschlossen wird. Beispiele findet man in Wiedemann's Electr. 4. p. 111. 147. 260. 1885; dann Du Moncel 2. p. 114. 1873. Zumeist hatte man dabei die Unterdrückung des Unterbrechungsfunkens im Auge, so beim electricen Pendel von Hipp (Pfaundler'sches Lehrbuch 3. p. 678. 9. Aufl.); bei dem Secunden-Contactwerke von Klumák (Fiedler, Die Zeittelegraphen p. 68.)

einem Extrastromfänger versehen war. Zu den Versuchen mit dem Wagner'schen Hammer nahm ich den Electromagneten (A) und ein Daniell-Element; eingeschaltet war ein Widerstand von 2 Ohm. Die Schwingungsbreite war:

ohne Extrastromfänger . . .	14
mit " . . .	23,7,

also um mehr als die Hälfte grösser.

Verwendung einer zweiten, in sich geschlossenen Spirale. Man kann auf jede Electromagnetspule noch eine zweite Spule aufwickeln, und die Enden dieser Secundärspulen untereinander verbinden. Wenn der Hauptstrom in den Electromagnetwindungen aufhört, so inducirt er in den Secundärspulen einen Strom, der ihm gleichgerichtet ist. Dieser Inductionsstrom magnetisirt den Eisenkern noch eine Zeit lang, und die Wirkung ist ähnlich, wie wenn der Oeffnungsextrastrom zur Entwicklung käme. Auch der Oeffnungsfunke wird schwächer.

Der benutzte Electromagnet hatte einen Draht von 0,7 mm Dicke und 1,4 Ohm Widerstand. Die Spulen waren auf geschlitzte Messingröhren aufgewunden und hatten eine Länge von 36 mm; der Eisenkern war 10 mm dick. Die äusseren Spulen hatten die gleiche Drahtdicke und Windungszahl, und einen Widerstand von 1,9 Ohm. Ein Daniell-element besorgte den Strom. Die Schwingungsbreite war = 12, wenn die Secundärspulen nicht geschlossen waren (I); dagegen 15,4 bei geschlossenen Secundärspulen (II). Man kann die Amplitude noch steigern, wenn man den Extrastromfänger verwendet; die Schwingungsbreite war dann:

für (I) 15,5, für (II) 18,3.

Es scheint, dass man möglicherweise eine bessere Wirkung erzielen könnte, falls man die Secundärspulen einfach hinter die Electromagnetspulen schalten würde; die Windungszahl wäre dadurch verdoppelt. Aber der Versuch zeigt, dass wenigstens für diesen Fall sowohl das magnetische Moment, als die Schwingungsbreite kleiner wird.

Anstatt einer Secundärspule könnte man auch ein Kupferrohr verwenden. Auch Eisendraht wäre vielleicht statt Kupferdraht verwendbar. Betreffs der Wirkung einer Eisenröhre,

habe ich einen Versuch mit einem Electromagneten nach Romershausen angestellt. Der Eisenkern (Fig. 10, alles Eisen ist in der Figur schraffirt) ab war 9 mm dick, 57 mm lang; der Draht war 0,8 mm dick und hatte 0,83 Ohm Widerstand. Das Eisenrohr $cdfg$ konnte leicht entfernt werden. Die Schwingungsbreite war ohne Eisenrohr 14,1, mit Eisenrohr 15,1, also nur wenig grösser; übrigens übt das Eisenrohr selbst eine anziehende Wirkung aus. Es scheint überhaupt, dass diese Electromagnetform gar keinen Vortheil vor der gewöhnlichen Hufeisenform bietet.

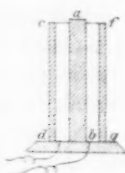


Fig. 10.

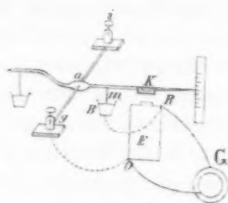


Fig. 11.

Hammer mit Selbstausschluss. Fig. 11 stellt die bekannte Schaltung des Hammers mit Selbstausschluss dar.¹⁾ E ist der Electromagnet, K der Anker, G das Element. Man verbindet das eine Ende O des Electromagneten mit der Klemmschraube bei g , und das andere Ende R mit dem Näpfchen B . In der Ruhelage soll der Stift unendlich wenig über die Quecksilberoberfläche erhoben sein; der Strom muss die Electromagnetwindungen durchfliessen, und zieht den Anker an; der Stift taucht ein, wodurch für den Strom der Kurzschluss $OgaBR$ geschaffen wird, sodass der Strom am Electromagneten vorbeigeht. In diesem Moment beginnt der Oeffnungsextrastrom im Electromagneten, der durch den Kurzschluss eine geschlossene Bahn vorfindet, und sich somit frei entwickelt. Dadurch wird die Amplitude gesteigert,

1) Einen Electromagneten mit Selbstausschluss für eine Spule hat schon im Jahre 1847 Kramer verwendet (Zetsche, Telegraphie 1. p. 249). Auf diesen Umstand hat mich gefälligst Hr. K. Strecker aufmerksam gemacht. Eine electrische Stimmgabel mit Selbstausschluss hat Weinhold construirt (Demonstrationen, 1881. p. 247), um den Oeffnungsfunken zu vermeiden.

ebenso wie durch den Extrastromfänger, nur mit dem Unterschiede, dass durch den Kurzschluss das Element unnütz erschöpft wird. Der Oeffnungsfunken wird fast ganz unterdrückt.

Ich führte einen Versuch aus mit dem Electromagneten (A) und einem Daniellelement; eingeschaltet war ein Widerstand von 0,85 Ohm. Die Schwingungsbreite war:

für die gewöhnliche Einrichtung des Hammers	16
für Selbstausschluss	24,6 ¹⁾
mit Extrastromfänger	26,6.

Mit Extrastromfänger ist die Amplitude etwas grösser, als mit Selbstausschluss. Der Grund scheint folgender zu sein. Wie schon früher nachgewiesen wurde, kann sich der Schliessungsextrastrom bei dem Electromagneten (A), während einer halben Schwingung nicht ganz ausbilden; die Zeitconstante τ ist $= L/R$, wo R den Widerstand des ganzen Stromkreises vorstellt. R ist nun $= r_1 + r_2$, wo r_1 den Widerstand des Electromagneten, r_2 den übrigen Widerstand bedeutet. Für den Oeffnungsextrastrom ist der Electromagnet kurzgeschlossen, die Zeitconstante τ' ist somit $= L/r_1$, also beträchtlich grösser als τ . Es wird mithin der Oeffnungsextrastrom noch eine ziemliche Stärke besitzen, als schon der Hauptstrom wieder beginnt; *dadurch werden die Stromschwankungen kleiner*, und die Amplitude muss abnehmen.²⁾

Dasselbe tritt beim Extrastromfänger ein, jedoch kann man durch Verstellung des Quecksilbernäpfchens doch ein wenig den Zufluss des Oeffnungsextrastromes reguliren, bis die Amplitude ein Maximum wird, was beim Selbstausschluss nicht angeht.

Mitunter erhält man bei Electromagneten mit passender, nicht zu grosser Zeitconstante mit Selbstausschluss noch etwas grössere Amplituden, als mit Extrastromfänger, vermuthlich, weil der Oeffnungsextrastrom durch diesen nicht so voll-

1) In einem Artikel des „Electrotechniker“ Wien 1889. p. 121, der mit K...h unterschrieben ist, findet der Verfasser für das electrische Läutewerk, dass die Amplitude mit Selbstausschluss kleiner ist, als bei gewöhnlicher Anordnung. Wahrscheinlich waren störende Nebenumstände vorhanden, welche das Resultat wesentlich beeinflussten.

2) Aehnliche Fälle kommen noch im Folgenden vor.

ständig aufgefangen wird, indem der Contact im Näpfchen besonders zu Anfang einen variablen Widerstand bietet. Uebrigens ist es schwer, genau vergleichbare Versuche anzustellen, weil der Stift immer in der Ruhelage die Quecksilberoberfläche berühren müsste, was kaum zu erreichen ist. Taucht aber der Stift nur ein wenig ein, so wird die Amplitude merklich grösser bei gewöhnlicher Anordnung, während dieselbe für Selbstausschluss kleiner wird.¹⁾

Ich führte noch einen Versuch mit dem Electromagnet (*B*) und der Spirale (*S*) aus; die Schwingungsbreite war:

9,7 für gewöhnliche Anordnung,
14,5 mit Extrastromfänger,
15,4 mit Selbstausschluss.

Einfluss des Selbstinductionscoefficienten *L*. Bei diesen Versuchen wurde der Electromagnet (*B*) verwendet, und zur Verstärkung der Selbstinduction die Spirale (*S*) eingeschaltet; durch einen Gyrotropen konnte die Spirale ausgeschaltet und dafür zwei gerade ausgespannte Neusilberdrähte (= einfaches Rheochord) von gleichem Widerstand eingeschaltet werden. Den Strom lieferte 1 Daniellelement; eingeschaltet war ein Widerstand von 1,3 Ohm. Die Schwingungsbreite war:

ohne (<i>S</i>)	(mit <i>S</i>)	
7	9,2	ohne Extrastromfänger (starke Funken)
11	16,5	mit „

Schiebt man ein Stück Eisen in die Spule (*S*), so wächst *L* und auch die Amplitude; schon ein einziger Eisendraht (*D*) von 2,15 mm Dicke und 290 mm Länge verursacht ein Anwachsen der Schwingungsbreite von 16,5 auf 17,5; zwei Drähte geben fast den doppelten Zuwachs. Schiebt man jedoch einen dicken Eisenstab in die Spule, so wird die Amplitude kleiner, weil der Inductionscoefficient zu gross ist.

Weiter nahm ich statt der Spirale (*S*) den Electromagnet (*A*), und zwar nur eine Spule; derselbe diente lediglich zur Verstärkung der Selbstinduction. Eingeschaltet war ein Widerstand von 1,54 Ohm. Die Schwingungsbreite war mit Extrastromfänger:

1) Dieser Fall ist im Folgenden näher erörtert.

8,5 ohne den $\frac{1}{2}$ Electromagnet (*A*)
 14,9 mit " " "

Als auf den einen Pol eine kleine quadratische Eisenplatte aufgesetzt wurde, stieg die Amplitude auf 15,8. Als jedoch beide Pole durch einen Anker verbunden wurden, fiel die Amplitude von 14,9 auf 13. Durch Auflegen des Ankers wird nämlich *L* zu gross, und der Strom kann sich nicht recht entwickeln.

Einfluss der Tiefe, bis zu welcher der Unterbrechungsstift eingetaucht ist. Bisher wurde vorausgesetzt, dass der Stift in der Ruhelage die Quecksilberoberfläche eben berührt („normale Stellung“ des Stiftes). Taucht der Stift etwas ein, so ist die Dauer der Stromschliessung grösser als eine halbe Schwingungsdauer $= \frac{1}{2}T$, während die Dauer der Stromunterbrechung kleiner ist. Konnte sich bei normaler Stellung des Stiftes der Strom wegen zu grosser Zeitconstante τ nicht während der Zeit $\frac{1}{2}T$ genügend entwickeln, so wird er sich jetzt bei verlängerter Schliessungsdauer besser entwickeln. Weiter kommt noch in Betracht, dass zur Zeit der Stromunterbrechung der Anker näher zum Electromagnet und die Anziehung stärker ist. Beide Umstände können ein bedeutendes Anwachsen der Amplitude zur Folge haben.

Zu den Versuchen wurde wieder der Electromagnet (*B*) und die Spule (*S*) verwendet; jedoch waren die beiden parallelen Drähte dieser Spule hintereinander geschaltet, wodurch sowohl der Widerstand, als auch der Selbstinductionscoëfficient vervierfacht wird.¹⁾ Der Widerstand der Spule war jetzt 1,05 Ohm. Anfangs wurde der Stift mit der Quecksilberoberfläche in Berührung gebracht und dann bei jedem folgenden Versuch um einen Theil der Scala λ tiefer eingetaucht. Dieses wird so ausgeführt, dass man in den Stromkreis ein Galvanometer einschaltet, dann das Näpfchen

1) Bekanntlich haben Spulen von gleichen Dimensionen, aber ungleicher Drahtdicke theoretisch dieselbe Zeitconstante. In der Praxis trifft dies nicht genau zu (wegen der Umspinnung und dem ungleichen specifischen Widerstand verschiedener Kupferdrähte); siehe die schon citirte Arbeit von Ledeboer.

A mit der Schraube hebt, und den Anker *K* sehr langsam mit dem Finger niederdrückt; man sieht dann an der Scala λ , in welcher Stellung der Nadel *b* der Strom unterbrochen ist. Um die Selbstinduction zu verändern, wurden in die Spirale (*S*) entweder zwei Eisendrähte (*D*) oder ein dünner Eisenstab (*F*) (Länge = 370 mm, Dicke = 8 mm) eingeführt. Die Schwingungsbreite war ohne Extrastromfänger.

Tiefe des Eintauchens	(I) (<i>S</i>) allein	(II) 2 Drähte	(III) Stab (<i>F</i>)
0	6,5	7	5,7
1	7,6	8,3	7,4
2	8,9	9,8	8,6
3	10,4	11,3	10,5
3,5	10,7	11,9	11
4	12	13	12,5

Es ist auffallend, wie sich die Amplitude mit der Schliessungsdauer ändert für die Spirale (*S*) ohne Eisen (I), und wenn sich der Eisenstab (*F*) in derselben befindet (III). Für letzteren Fall ist bei normaler Stellung die Selbstinduction zu stark, denn die Schwingungsbreite ist für (III) = 5,7, während sie für (I) = 6,5, also grösser ist als für (III). Ist jedoch der Stift auf vier Theile eingetaucht, so wird dadurch die Schliessungsdauer grösser, und die starke Selbstinduction im Falle (III) schadet nicht mehr, sondern ist von Vortheil; die Schwingungsbreite ist jetzt für (III) grösser als für (I), nämlich 12,5 für (III) und 12 für (I). Dieselben Versuche wurden mit dem Extrastromfänger ausgeführt; die Resultate sind in beifolgender Tabelle verzeichnet:

Tiefe des Eintauchens	(I) (<i>S</i>) allein	(II) 2 Drähte	(III) Stab (<i>F</i>)
0	10,7	11,5	8,9
2	13,2	13,3	10,9
3,5	14,3	14,3	9,9
4	17	17	Ruhe

Die Schwingungsbreite ist für (III) am grössten, wenn der Stift beiläufig auf zwei Theile eintaucht. Taucht derselbe jedoch auf vier Theile ein, so kann man den Hammer nicht mehr in Gang bringen. Es ist nämlich der Widerstand für den Schliessungsextrastrom 3,6 Ohm (= Widerstand des gan-

zen Stromkreises), während derselbe für den Oeffnungsextrastrom nur 1,56 Ohm beträgt (= die kurzgeschlossene Electromagnetspule). Der Oeffnungsextrastrom dauert daher viel länger als der Schliessungsextrastrom, und der erstere ist nur zum Theil abgelaufen, wenn der Hauptstrom wieder beginnt. Die Veränderungen der Stromstärke sind dann zu gering, um den Hammer in Bewegung zu erhalten.

Da es etwas schwer ist, den Extrastromfänger jedesmal genau zu stellen, so führte ich noch Versuche aus, bei welchen derselbe durch einen Nebenschluss von 5 Ohm ersetzt war. Zuerst bestimmte ich die Schwingungsbreite ohne Nebenschluss; dieselbe war:

Tiefe des Eintauchens	ohne (S)	mit (S)	Stab (F) in (S)
0	6,2	8,3	7,6
2	9,9	12,3	11,2
4	13,7	16,8	15,5

Weiter mit Nebenschluss:

Tiefe des Eintauchens	ohne (S)	mit (S)	Stab (F) in (S)
0	5,8	9,3	8
2	9	12,4	11,3
4	12,6	17,3	15,5

Man sieht, dass der Nebenschluss von 5 Ohm nicht in allen Fällen die Amplitude vergrößert, sondern nur in einigen.

Befindet sich kein Eisen in der Spule (S), so ist für eine Eintauchung von vier Theilen die Schwingungsbreite = 17,3; gibt man nach und nach immer mehr Eisen in die Spirale, so nimmt die Schwingungsbreite bis auf 11 Theile ab; *wird noch etwas mehr Eisen eingeführt, so kommt der Hammer zur Ruhe*; kleinere Schwingungsbreiten als 11 sind nicht erreichbar. Der Grund ist ähnlich wie früher; der Oeffnungsstrom dauert zu lange.

Ohne Nebenschluss kommt der Oeffnungsextrastrom gar nicht zur Entwicklung, und man kann die Höhlung der Spirale (S) ganz mit Eisenstäben ausfüllen, ohne dass die Bewegung des Hammers aufhören würde; jedoch wird die Amplitude kleiner.

Bei dem gewöhnlichen electrischen Läutewerk kann man

die Dauer der Stromschliessung dadurch verlängern, dass man die Contactschraube *a* etwas anzieht, besonders wenn die Contactfeder *b* gegen die Ankerfeder schwach ist. Bei dem Hammer mit Selbstausschluss wird die Schliessungsdauer vergrössert, wenn man den Stift etwas über die Quecksilberoberfläche hebt (oder die Contactschraube etwas zurückzieht). Auch hier kann die Amplitude beträchtlich anwachsen; in einem Falle stieg die Schwingungsbreite von 10,5 (normale Stellung) bis auf 17,3.

Bei dem electrischen Läutewerk wird verlangt, dass es von selbst angeht, sobald man den Strom schliesst; deshalb kann man die Schraube *a* nur bis zu einem gewissen Grade anziehen. Die electrische Stimmgabel und andere Unterbrecher werden gewöhnlich durch einen Anstoss in Bewegung versetzt, und kann man, wenn nöthig, die Tiefe des Eintauchens ziemlich gross nehmen.

Einfluss des Widerstandes. Nach der alten Theorie des Wagner'schen Hammers wäre der Widerstand des Stromkreises gleichgültig, wenn nur die Stromstärke unverändert bleibt. Nachdem die Zeitconstante τ und somit auch die Electricitätsmenge der Extraströme dem Widerstande verkehrt proportional ist, muss der Widerstand von Einfluss sein.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass man sowohl die electromotorische Kraft der Batterie, als den Widerstand des Hauptstromkreises ver-*n*-fachte. Bei Versuchen mit dem Extrastromfänger wurde zugleich der Widerstand des in sich geschlossenen Stromkreises für den Oeffnungsextrastrom ver-*n*-facht. Um immer dieselbe Stromstärke bei ruhendem Hammer zu erhalten, wurde ein Rheochord und eine Tangentenbussole (nach Weber) eingeschaltet. Die Schwingungsbreite war bei Verwendung des Electromagneten (*A*):

	Ohne Extra- stromfänger	Mit Extra- stromfänger <i>f</i>
Für 1 Daniell	13,5	22,5
" 2 "	14,4	25,3
" 3 "	13,8	22,5

Man sieht, dass die Zeitconstante des Electromagneten (*A*) für ein Daniellelement zu gross ist (was auch mit früheren Versuchen stimmt), indem die Amplitude bei 2 Daniell grösser

ist. Besser würde man den Einfluss des Widerstandes sehen, könnte man die electromotorische Kraft E nach und nach verändern (etwa durch Verwendung von Thermoelementen); hier ändert sich E sprungweise immer um 1,1 Volt.

Weitere Versuche wurden mit dem Electromagneten (B) und der Spirale (S) (Widerstand = 1,05 Ohm) angestellt. Die Schwingungsbreite war ohne Extrastromfänger:

	(S) allein	Stab (F) in (S)
1 Daniell	10,7	8,7
2 „	Ruhe	9,9
3 „	Ruhe	9,5

Bei zwei oder drei Daniellelementen will der Hammer nicht schwingen; verstärkt man jedoch die Selbstinduction durch Einführen des Eisenstabes (F) in die Spirale (S), so schwingt der Hammer ganz gut; die Amplitude ist am grössten bei 2 Daniell. Ausserdem werden noch Versuche mit dem Extrastromfänger ausgeführt; um den Einfluss eines kleinen Zuwachses von L auf die Amplitude zu sehen, wurden zwei Eisendrähte (D) in die Spirale (S) eingeschoben. Die Schwingungsbreite war:

	(S) allein	2 Drähte	Stab (F)
1 Daniell	14,6	14	Ruhe
2 „	11,4	12,7	11
3 „	9,2	10,3	11,2

Steckt man den Eisenstab in die Spirale, so ist für 1 Daniell r zu gross, und der Hammer geht nicht. Nimmt man 2 Daniell, so sinkt r auf die Hälfte, und der Hammer kommt in Bewegung.

Nebst dem führte ich noch Versuche aus mit dem Electromagneten (B) allein, ohne die Spirale (S). Die früher beschriebenen Spulenkern ab (Fig 8) wurden abgeschraubt, und dafür massive Eisenkerne eingesetzt; man hatte dann einen Electromagneten gewöhnlicher Art. Die Schwingungsbreite war:

	Ohne Extr. f	Mit Extr. f
1 Daniell	11,5	22,5
2 „	9,8	18,7
3 „	8,8	14,2

Für 1 Daniell wurde, da der Strom zu stark war, ein Widerstand von 2,2 Ohm eingeschaltet. Man sieht, dass

die Amplitude um so kleiner ist, je mehr man Elemente nimmt.

Zum Schlusse bemerke ich noch, dass ich die Amplitude durch Einschaltung eines Condensators von 0,1 bis 1 Mikrofara^d zu vergrössern strebte, jedoch ohne Erfolg, trotzdem ich mehrere Schaltungsweisen versuchte; ich habe jedoch den Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Folgerungen aus der Theorie des Wagner'schen Hammers. Wie früher an einem Beispiele gezeigt wurde, ist die zur Erhaltung der Schwingungen nöthige Energie sehr gering; es geräth daher ein Unterbrecher noch immer ziemlich leicht in Schwingungen, wenn derselbe sehr ungünstig construirt ist. Dieses scheint bei den gewöhnlichen electrischen Läutewerken oft der Fall zu sein; man trifft gewöhnlich kleine Electromagnete mit grossem Widerstande an, deren Zeitconstante für die betreffende Schwingungsdauer viel zu klein ist, als um eine kräftige Wirkung zu erzielen. Bei den Zimmerläutewerken werden gewöhnlich ein oder zwei Leclanché-Elemente verwendet; es dürfte sich empfehlen, ihren Widerstand recht klein zu nehmen. So hatte ein solches Element von Berliner in Hannover nur einen Widerstand von 0,1 bis 0,2 Ohm (gemessen mit der Telephonbrücke). Es geht dann nur ein kleiner Theil der Energie im Element in Form von Wärme verloren, und auch die Zeitconstante des Stromkreises wird dadurch vergrössert. Auch der Widerstand des Electromagneten soll nicht zu gross sein; wenn auch in der Praxis die Regel, den Widerstand des Electromagneten gleich dem Batteriewiderstand zu machen, fast nie zutrifft¹⁾, so ist doch ein grosser Widerstand für das sichere Ansprechen und die kräftige Wirkung der Glocke sehr ungünstig. Es wird zwar bei kleinem Widerstand des Electromagneten das Element etwas früher erschöpft, aber bei Glocken, die nur wenig gebraucht werden, kommt die Erschöpfung des Elementes durch den Strom gegenüber der

1) Siehe darüber Jüllig, Zeitschr. f. Electrotechnik. Wien 1887. p. 167 und Handl, ebendas. p. 346; ferner Uppenborn, Electrotechn. Zeitschr. Berlin 1891. p. 158. Der Gegenstand wurde schon früher von Auerbach, Weinhold und Niaudet untersucht.

Erschöpfung durch rein locale Wirkungen kaum in Betracht. Ob auch die Construction durch Anbringung eines Nebenschlusses, oder eines Extrastromfängers (bei sehr kräftigen Glocken)¹⁾, oder durch Verwendung von geschlossenen Secundärspulen zu verbessern wäre, darüber will ich nicht entscheiden; ohnehin ist die Wirkung des Läutewerkes für gewöhnliche Zwecke auch bei schlechter Construction noch immer genügend.

Oft ist es jedoch wünschenswerth (z. B. für akustische Zwecke), dass ein Stromunterbrecher möglichst kräftig schwinde; dann kann man die früher erwähnten Mittel mit Vortheil verwenden; besonders muss aber die Zeitconstante τ gebührend berücksichtigt werden. Um sich zu überzeugen, ob τ für die betreffende Schwingungszahl zu gross oder zu klein sei, bestimme man zuerst die Amplitude und Stromstärke²⁾ I für die verwendeten Elemente, z. B. zwei Daniell ($E = 2,2$ Volt). Dann ersetze man ein Daniell durch ein Bunsenelement ($E' = 2,9$ Volt für beide Elemente) und mache die Stromstärke durch Vermehrung des Widerstandes wieder $= I$. Ist jetzt die Amplitude grösser, so war τ früher zu gross. In diesem Falle kann man leicht durch Vermehrung der electromotorischen Kraft und des Widerstandes noch helfen, falls man es nicht vorzieht, den Electromagneten umzuconstruiren. Hatte τ den richtigen Werth, so wird die Amplitude bei Verkleinerung von τ im Verhältnisse von $E:E' = 2,2:2,9$ nur unmerklich abnehmen, indem sich jede Grösse in der Nähe des Maximums wenig ändert. Man kann jedoch, um sich sicher über τ zu orientiren, eine Spirale aus dickem Draht mit kleinem Widerstand r einschalten, dafür aber aus dem Stromkreis einen gleichen Widerstand r ent-

1) Bei Verwendung eines Extrastromfängers müsste man in dessen Stromkreis einen passenden Widerstand einschalten, indem sonst die Glocke bei Stromschliessung kaum von selbst ansprechen würde. Uebrigens würde man dieselbe Wirkung erzielen, falls man die Glocke auf Selbstausschluss schaltet; nur ist dann das Element jedesmal während einer halben Schwingungsdauer kurz geschlossen.

2) Mit einem fast inductionsfreien Galvanometer; für stärkere Ströme mit der Tangentenbussole, für schwächere durch ein empfindlicheres Galvanometer mit Nebenschluss.

fernen; letzteres kann man, wenn es nicht anders angeht, dadurch erreichen, dass man den Widerstand der Batterie verkleinert, indem man z. B. statt je einem Element zwei in Parallelschaltung verwendet. Wächst die Amplitude bei Einschaltung der Spirale, so war τ zu klein; im Gegenfalle zu gross. Die Wirkung der Spirale kann durch Einschieben von Eisendrähten verstärkt werden.

Dass man bei jedem Electromagneten zur Erzielung einer kräftigen Anziehung neben der Zeitconstante auch die Ampèrewindungszahl zu beachten hat, ist selbstverständlich.¹⁾

Agram, 28. Mai 1891.

1) Kurz vor Beendigung dieser Mittheilung erhielt ich von einer Arbeit Heerwagen's Kenntniss, und zwar aus den Beibl. 15. p. 185. 1891 „Studien über die Schwingungsgesetze der Stimmgabel und über die electromagnetische Anregung“. Da mir jedoch das Original der Arbeit (in den Schriften der Naturf. Ges. zu Dorpat, 1890) nicht zugänglich ist, so weisse ich nicht, ob dieselbe mit der meinigen Berührungspunkte bietet.

**XI. Die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene einiger Säuren und Salzlösungen;
von R. Wachsmuth.**

Im Folgenden erlaube ich mir die Resultate einiger Versuche über die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in den Säuren H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$, und den entsprechenden Salzen von Mangan, Cobalt und Nickel, sowie in Nickelkohlenoxyd $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mitzutheilen.

Die Salze waren von Hrn. Trommsdorff in Erfurt geliefert. Von ihnen wurden angenähert moleculare Lösungen in Wasser hergestellt, deren genaue Analysen ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Wislicenus verdanke. Zu meinen Messungen bediente ich mich eines grossen aufrecht stehenden Hufeisenmagneten, dessen beide Schenkel mit je zwei 20 cm hohen Drahtrollen von je vier parallel geschalteten Windungsreihen versehen waren; die vier Rollen selbst waren hintereinander verbunden. Die Pole des Magneten schnitten mit der Oberfläche eines horizontalen Brettes ab. Zwei auf den Polen parallellepipedisch aufschleifende, 4,8 cm hohe, 11,1 cm breite und 20,85 cm lange Halbanker, die in ihrer Längsrichtung eine cylindrische, 22 mm weite Durchbohrung besaßen, waren so befestigt, dass ihre einander zugewendeten, sich verjüngenden Enden 42 mm voneinander abstanden.

Die beiden Hälften eines Lippich'schen Halbschattenspolarimeters, die in das Brett so weit eingelassen waren, dass ihre optischen Axen und die Axe der Durchbohrungen eine gerade Linie bildeten, schlossen sich den Halbankern an. Der ganze Apparat hatte so eine Länge von 100 cm.

Auf dem Analysator war ein Ring mit einem kleinen Spiegel festgeklemmt, um die Einstellungen durch ein Fernrohr an einer verticalen Scala ablesen zu können. Der Abstand des Spiegels von der Scala betrug 1650 mm.

Alle Flüssigkeiten wurden in das Magnetfeld in derselben kleinen, in ihrem weiteren Theile 2 cm hohen Flasche gebracht, deren gegenüberliegende Flächen durchbohrt und

durch parallele, leicht gefettete und durch dicke Kautschukringe angedrückte Planglasplatten geschlossen waren.

Das Ganze wurde durch eine zweitheilige Messingfassung mit drei Schrauben zusammengehalten. Die obere Oeffnung, durch welche die Flüssigkeiten eingefüllt wurden, war durch einen Kautschukstopfen mit Capillarrohr verschlossen. Der locale Druck der drei Schrauben wurde durch die Kautschukringe so vertheilt, dass eine auf unregelmässiger Spannung beruhende Polarisirung möglichst vermieden war.

Dies Fläschchen stand im Magnetfeld auf drei Schrauben und schlug an drei weitere Schrauben seitlich an, sodass es seine einmal genau senkrecht zur optischen Axe justirte Lage dauernd beibehielt.

Als Lichtquelle benutzte ich die gelbe Natriumflamme, der ich bei der theilweise starken Färbung der Flüssigkeiten und dem langen Weg grosse Intensität verleihen musste, jedoch ohne dass der Beobachtungsraum erhellt wurde. Ich bediente mich mit Vortheil eines auf einem viertheiligen Terquem Brenner aufgesetzten Cylinders von Eisenblech mit fünf Oeffnungen, durch die ich Platindrähte mit grossen Napern eingeführt hatte, welche sich jederzeit leicht ersetzen liessen. Die Oeffnungen liessen kein Licht hindurch. Durch ein überstehendes Dach und einen doppelten Boden war der Cylinder, ohne Licht durchzulassen, ventilirt.

Der Lichtstrahl trat durch die kreisrunde Oeffnung eines Schiebers an einer Seite des Cylinders aus, welche immer vor die intensivste Stelle der Flamme gebracht wurde.

Die Einstellungen des Analysators geschahen bei vollständiger Dunkelheit, und nur zu den Ablesungen wurde durch eine geeignete Vorrichtung die Scala beleuchtet. Doch blieb das Auge auch hier vor directen Lichtstrahlen geschützt.

Auf diese Weise habe ich mit meiner Methode einen ziemlich hohen Grad von Genauigkeit erzielt.

Ich fand als mittleren Fehler bei zehn Einstellungen ohne jedes lichtschwächende Medium 5,4", mit leerer Flasche 12,5" bis 13". Aus 20 Einstellungen mit H_2O ergab er sich zu 8,8" und mit $CoSO_4$ (das der dunkelsten Lösungsgruppe angehört) zu 18,8".

Dieser Grad der Genauigkeit wurde aber einigermaassen verringert, sobald der Electromagnet in Thätigkeit trat, infolge der Schwankungen des Stromes der zur Erregung benutzten Dynamomaschine. Dieselbe lieferte bei dem Gesamtwiderstand von ca. 2 bis $2\frac{1}{2}$ Ohm eine Stromintensität von ca. 30–25 Ampère und ein Magnetfeld von ca. 4700–4000 C.-G.-S.-Einheiten, wie ich aus Messungen der Drehung für CS_2 bestimmte. Dabei schwankte aber der Strom häufig so sehr, dass sich für CS_2 keine ganz sichere Einstellung machen liess. Dieser Uebelstand fortwährender kleiner Schwankungen fiel aber bei den untersuchten Lösungen nicht ins Gewicht, da sie alle nur etwa ein Drittel so stark drehen, wie CS_2 . Doch controllirte ich, um die langsameren, aber viel grösseren Schwankungen nach Möglichkeit zu eliminiren, während der ganzen Beobachtungen die Stromstärke durch Messung der Drehung von CS_2 in einem annähernd gleichen Fläschchen, wie das oben beschriebene; nur war es nicht auseinanderzunehmen und durch einen Kork mit eingelassenem Thermometer verschlossen.

Ein Stromschalter mit sechs Verbindungen gestattete entweder den Maschinenstrom in der einen oder anderen Richtung durch den Electromagnet zu schicken, oder ihn (während der zur Fernrohrablesung nöthigen Zeit) durch einen entsprechenden Widerstand zu leiten, um die Erwärmung der Drahtrollen möglichst zu verlangsamen.

Ich machte bei jedesmal wechselnder Stromrichtung sechs Einstellungen mit CS_2 , dann zehn mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und hierauf wieder sechs mit CS_2 . In dieser Weise stellte ich mit Pausen, während deren der Magnet sich wieder abkühlte, je fünf Beobachtungssätze her und berechnete aus ihnen einen Mittelwerth, der also auf je 50 Messungen für die Lösungen und 60 vergleichenden Messungen für die Feldstärke beruht.

Um auch die Drehung von CS_2 mit den Lösungsdrehungen direct vergleichen zu können, maass ich die Drehung in denselben in der Lösungsflasche.

Die Resultate sind in folgender Tabelle verzeichnet. Die Columnne σ enthält das specifische Gewicht der Lösung, G das Gewicht des wasserfreien Salzes in 100 ccm, M das

Moleculargewicht derselben, Sc. die beobachtete Scalenablenkung, Sec. dieselbe auf Secunden umgerechnet, D_{CS_2} die magnetische Drehung, reducirt auf die des Schwefelkohlenstoffes gleich 24300, D_{H_2O} dieselbe, reducirt auf die des Wassers gleich Eins. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Drehung der Stromstärke proportional ist.

	σ	G	M	Schwefelkohlenstoff		Lösungen		D_{CS_2}	D_{H_2O}
				Sc.	Sec.	Sc.	Sec.		
CoSO ₄ . . .	1,1378	13,890	154,6	407,0	24944	143,4	8938	8997,3	0,99931
CoCl ₂ . . .	1,1250	14,603	129,6	416,6	25506	161,3	10052	9895,9	1,09912
Co(NO ₃) ₂ . .	1,1821	16,471	182,6	404,7	24804	137,2	8556	8661,6	0,96203
Co(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	1,0886	13,670	176,6	409,8	25108	146,9	9157	9157,9	1,01715
NiSO ₄ . . .	1,1454	14,226	154,8	402,1	24654	152,2	9485	9660,8	1,07300
NiCl ₂ . . .	1,1058	10,748	129,8	415,6	25445	170,4	10612	10472,3	1,16314
Ni(NO ₃) ₂ . .	1,1285	15,616	182,8	412,7	25279	151,9	9466	9403,5	1,04443
Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	1,0633	9,700	176,8	411,0	25178	151,9	9470	9445,0	1,04904
MnSO ₄ . . .	1,1607	17,136	151	413,0	25295	149,7	9333	9265,0	1,02904
MnCl ₂ . . .	1,1107	13,552	126	401,2	24599	158,0	9848	10053,0	1,11657
Mn(NO ₃) ₂ . .	1,1135	15,120	179	402,1	24654	140,6	8764	8926,8	0,99148
Mn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	1,0864	14,528	173	406,8	24932	146,8	9153	9218,9	1,02393
H ₂ SO ₄ . . .	1,8282	158,270	98	405,6	24860	123,6	7712	7790,2	0,86524
HCl	1,1247	27,192	36,5	419,0	25648	200,2	12452	12191,6	1,35410
HNO ₃	1,1898	35,784	63	406,4	24908	133,0	8294	8361,9	0,92874
C ₂ H ₄ O ₂ . . .	1,0602	99,360	60	411,5	25208	124,2	7751	7721,6	0,85762
CS ₂	—	—	—	409,9	25114	396,2	24303	24300,0	2,6989
H ₂ O	1,00	0	18	403,4	24727	142,2	8866	9003,5	1
Ni(CO) ₄ . . .	1,31	—	168,8	418,8	25637	655,7	39012	38211,3	4,2441

Sehr beachtenswerth ist die sehr starke Drehung des Nickelkohlenoxyds, welche, in demselben Sinne wie die des Schwefelkohlenstoffes, die letztere um etwa die Hälfte übertrifft.

Hat die Lösung das spezifische Gewicht σ und sind in 100 ccm Lösung G g Salz, also in 1 ccm $G/100$ g Salz und $\sigma - G/100$ g Wasser enthalten, so setzt sich die Drehung q der Lösung in folgender Weise aus den spezifischen Drehungen q_w des Wassers und q_s des wasserfreien Salzes zusammen:

$$q = q_s \frac{G}{100} + q_w \left(\sigma - \frac{G}{100} \right),$$

woraus folgt die spezifische Drehung des Salzes:

$$q_s = \left[q - q_w \frac{100\sigma - G}{100} \right] \frac{100}{G},$$

und wenn man $q_w = 1$ setzt, wie ich das nach Vorgang von Perkin und Jahn gethan habe:

$$q_s = \frac{100(q - \sigma) + G}{G}.$$

Multiplirt man diese spezifische Drehung mit dem Moleculargewicht, so erhält man die moleculare Drehung.

Die so berechneten Werthe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei für die molecularen Drehungen von Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure gleich die doppelten Werthe hingesetzt sind, da nur diese Vergleiche zu ziehen erlauben:

Substanz	Spec. Drehung	Mol. Drehung	Substanz	Spec. Drehung	Mol. Drehung
H ₂ O	1	1	MnSO ₄	0,2317	1,9435
CoSO ₄	0,0029	0,0247	MnCl ₂	1,0434	7,3037
CoCl ₂	0,8224	5,9215	Mn(NO ₃) ₂ . .	0,1931	1,9205
Co(NO ₃) ₂ . .	-0,0328	-0,3326	Mn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0,5699	5,4777
Co(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0,4770	4,6795	H ₂ SO ₄	0,3915	2,1317
NiSO ₄	0,4913	4,2256	HCl	1,8436	7,4766
NiCl ₂	1,5333	11,0569	HNO ₃	0,2702	1,8916
Ni(NO ₃) ₂ . .	0,4617	4,6889	C ₂ H ₃ O ₂	0,7961	5,3073
Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0,8526	8,3742			

Aus den Werthen der molecularen Drehung scheinen sich gewisse Beziehungen zu ergeben.

Nach Hrn. Jahn¹⁾ sind nämlich die Differenzen der molecularen Drehungen der einzelnen Salze mit gleichem electropositiven, aber verschieden electronegativen Bestandtheilen angenähert constant. Dem nähern sich, wenn auch nur bis zu einem gewissen Grade, auch meine Resultate.

Es ergeben sich nämlich als Differenzen:

Cl - $\frac{1}{2}$ SO ₄ .		Cl - NO ₃ .	
$\frac{1}{2}$ CoCl ₂ - $\frac{1}{2}$ CoSO ₄	= 2,948	$\frac{1}{2}$ CoCl ₂ - $\frac{1}{2}$ Co(NO ₃) ₂	= 3,126
$\frac{1}{2}$ NiCl ₂ - $\frac{1}{2}$ NiSO ₄	= 3,415	$\frac{1}{2}$ NiCl ₂ - $\frac{1}{2}$ Ni(NO ₃) ₂	= 3,184
$\frac{1}{2}$ MnCl ₂ - $\frac{1}{2}$ MnSO ₄	= 2,680	$\frac{1}{2}$ MnCl ₂ - $\frac{1}{2}$ Mn(NO ₃) ₂	= 2,692
HCl - $\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	= 2,672	HCl - HNO ₃	= 2,792
Mittel: 2,929		Mittel: 2,948	
Cl - C ₂ H ₃ O ₂ .			
$\frac{1}{2}$ CoCl ₂ - $\frac{1}{2}$ Co(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	= 0,629		
$\frac{1}{2}$ NiCl ₂ - $\frac{1}{2}$ Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	= 1,341		
$\frac{1}{2}$ MnCl ₂ - $\frac{1}{2}$ Mn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	= 0,913		
HCl - C ₂ H ₃ O ₂	= 1,085	Mittel: 0,992	

1) Jahn, Ber. der Berl. Acad. 14., 1891; Wied. Ann. 43. p. 294. 1891.

$C_2H_4O_2 - \frac{1}{2}SO_4.$			$C_2H_4O_2 - NO_3.$		
$\frac{1}{2}Co(C_2H_4O_2)_2 - \frac{1}{2}CoSO_4$	=	2,327	$\frac{1}{2}Co(C_2H_4O_2)_2 - \frac{1}{2}Co(NO_3)_2$	=	2,505
$\frac{1}{2}Ni(C_2H_4O_2)_2 - \frac{1}{2}NiSO_4$	=	2,074	$\frac{1}{2}Ni(C_2H_4O_2)_2 - \frac{1}{2}Ni(NO_3)_2$	=	1,842
$\frac{1}{2}Mn(C_2H_4O_2)_2 - \frac{1}{2}MnSO_4$	=	1,767	$\frac{1}{2}Mn(C_2H_4O_2)_2 - \frac{1}{2}Mn(NO_3)_2$	=	1,779
$C_2H_4O_2 - \frac{1}{2}H_2SO_4$	=	1,987	$C_2H_4O_2 - HNO_3$	=	1,707
Mittel: 2,077			Mittel: 1,958		
$\frac{1}{2}SO_4 - NO_3.$					
$CoSO_4 - \frac{1}{2}Co(NO_3)_2$	=	0,178			
$NiSO_4 - \frac{1}{2}Ni(NO_3)_2$	=	-0,231			
$MnSO_4 - \frac{1}{2}Mn(NO_3)_2$	=	0,011			
$H_2SO_4 - HNO_3$	=	0,120	Mittel: 0,019		

Dass wir es hier mit einer additiven Eigenschaft der Salze zu thun haben, ist wohl nicht zu leugnen. Doch möchte ich dem gegenüber auch die stark constitutive Beeinflussung hervorheben, die sich in den Abweichungen vom Mittelwerth ausspricht. Ein Unterschied von 0,1 würde sonst bereits einen Fehler der ursprünglichen Beobachtung von + und $-\frac{1}{4}$ Min. für die beiden Posten der Differenz, d. h. zusammen $\frac{1}{2}$ Min. voraussetzen. Und es sind Abweichungen bis zu 0,55 vorhanden.

Noch grössere Abweichungen treten in den Differenzen der molecularen Drehungen der Salze mit gleichen electro-negativen Bestandtheilen auf. Folgende sind die Werthe für $Co-2H$, $Ni-2H$ und $Mn-2H$:

Co - 2 H.			Ni - 2 H.		
$CoSO_4 - H_2SO_4$	=	-2,107	$NiSO_4 - H_2SO_4$	=	+2,094
$CoCl_2 - 2HCl$	=	-1,555	$NiCl_2 - 2HCl$	=	+3,580
$Co(NO_3)_2 - 2(HNO_3)$	=	-2,224	$Ni(NO_3)_2 - 2HNO_3$	=	+2,797
$Co(C_2H_4O_2)_2 - 2(C_2H_4O_2)$	=	-0,628	$Ni(C_2H_4O_2)_2 - 2C_2H_4O_2$	=	+3,067
		-1,628			+2,884
Mn - 2 H.					
$MnSO_4 - H_2SO_4$	=	-0,188			
$MnCl_2 - 2HCl$	=	-0,173			
$Mn(NO_3)_2 - 2(HNO_3)$	=	+0,029			
$Mn(C_2H_4O_2)_2 - 2(C_2H_4O_2)$	=	+0,170	Mittel: -0,040		

Es läge nahe, Beziehungen zwischen diesen letzteren Werthen und den Atommagnetismen für Co, Ni und Mn aufzusuchen, doch ist nicht einmal in der Reihenfolge, die hier Ni, Mn, Co, beim Atommagnetismus aber Mn, Co, Ni ist, eine Uebereinstimmung zu erkennen.

Leipzig, Physik. Inst., Mitte Juli 1891.

**XII. Erwiderung auf eine Bemerkung
des Hrn. H. Ebert; von Svante Arrhenius.**

In einem jüngst erschienenen Aufsätze¹⁾ macht Hr. H. Ebert einen Einwand gegen eine von mir benutzte Methode geltend. Er sagt: „Hr. S. Arrhenius nimmt an, dass die Lichtstärke von zwei Flammen, welche verschiedene Mengen desselben Salzes enthalten, sich wie die Quadratwurzeln aus den pro Zeiteinheit verbrauchten Salzmengen verhalten²⁾, und legt diese Annahme seinen Schlüssen über die Leitfähigkeit der Salze in Flammen zu Grunde.“³⁾ Er beruft sich dabei ausser auf eigene Beobachtungen auf Zahlen, die von Hrn. Gouy gefunden worden sind.“ Hr. Ebert macht weiter darauf aufmerksam, dass einige Zahlen von Hrn. Gouy und besonders diejenigen für Calcium, Strontium und Barium von der genannten Annahme erheblich differiren. „Die Abweichungen steigen hier bis 33 Proc.; man darf demnach wohl kaum das Wurzelgesetz als durch diese Beobachtungen bestätigt ansehen.“

Aus diesen Aeusserungen könnte ein Leser, welcher auf diesem Gebiete nicht allzu bewandert ist, die Folgerung ziehen, dass meine Schlüsse über die Leitfähigkeit der Salze in Flammen ungenügend begründet wären. Um dieser Möglichkeit vorzubeugen, erlaube ich mir folgende Bemerkungen zu machen.

Hrn. Ebert's angeführte Aeusserung ist insofern unrichtig, als meine Schlüsse nicht auf der Gültigkeit der oben erwähnten Annahme für alle möglichen Salze, sondern nur für Natriumsalze begründet sind, wie wohl aus der diesbezüglichen Stelle in meiner Untersuchung hervorgeht. Hrn. Ebert's Bemerkung über die grosse Abweichung der Ca-, Sr- und Ba-haltigen Flammen können wir also unberück-

1) H. Ebert, Wied. Ann. 43. p. 797. 1891.

2) S. Arrhenius, Wied. Ann. 42. p. 23. 1891.

3) Die Cursivirung ist von mir.

sichtigt lassen. Nun meint Hr. Ebert, dass nach der Gouy'schen Arbeit das Wurzelgesetz auch für Na-haltige Flammen nicht streng gültig ist. Hr. Gouy sagt aber selbst¹⁾: „Wir haben gesehen, dass für Flammen von derselben Temperatur, welche eine nicht allzu kleine Menge von Natrium (quantité notable de sodium) enthalten, die Lichtstärke der Spectrallinien beinahe \sqrt{q} proportional ist.“ (q ist die Menge von leuchtendem Dampf). An einer Stelle hat er freilich eine Messung angeführt, bei welcher die Helligkeit der Flamme nicht der Quadratwurzel aus der Menge von Salz in der zum Brenner gehenden Leuchtgasluftmischung genau proportional war (obgleich die Menge nicht allzu klein war). Die Abweichung ist nicht gross, sie fällt aber, wie Hr. Gouy ausdrücklich bemerkt, ausserhalb der Versuchsfehler. „Man muss hieraus den Schluss ziehen“, sagt Hr. Gouy²⁾, „dass die Menge von farbigem Dampf in der Flamme nicht der Menge von der mit der Leuchtgasluftmischung mitgeführten Salzmenge proportional ist.“ Diese Aeusserungen von Hrn. Gouy mögen seine Stellung zum Quadratwurzelgesetz (für Natriumflammen) charakterisiren.

Da meine Versuche unter etwas anderen Umständen als die Gouy'schen ausgeführt wurden, habe ich mich direct überzeugt, dass die Lichtstärke, während der Gehalt der zerstäubten Na-Salzlösung und damit die in die Flamme eingeführte Menge von Salzdampf wie $\frac{1}{16}$ zu 1 sich änderte, gleichzeitig im Verhältniss 1:4 zunahm. Ich glaube wohl unter diesen Umständen berechtigt gewesen zu sein, in der Nähe dieses Gebietes (1-n Lösung) das Wurzelgesetz als Interpolationsformel (während der Na-Salzgehalt wie 1:2 variirte) zu benutzen.

Upsala, August 1891.

1) Gouy, Ann. de chim. et de phys. (5) 18. p. 81. 1879.

2) Gouy, l. c. p. 93.